# DIE METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

## EIN HANDBUCH

für die Arbeiten im Laboratorium.



Bearbeitet

von

Prof. Dr. K. ARNDT in Charlottenburg, Dr. A. AUFRECHT in Berlin, Dr. F. BAUM in Berlin, Prof. Dr. BERGELL in Berlin, Dr. P. BLUMBERG in Berlin, Prof. Dr. BYK in Charlottenburg, Prof. Dr. DENNSTEDT in Hamburg, Prof. Dr. FRANKE in Wien, Dr. O. GERNGROSS in Berlin, Dr. W. GLIKIN in Berlin, Priv.-Doz. Dr. H. GROSSMANN in Berlin, Prof. Dr. J. GYR in Freiburg (Schweiz), Dr. Chr. HANSEN, Ass. am chem. Inst. d. Universität Leipzig, Dr. ing. EUG. HEINLE in Stuttgart, Dr. J. HERZOG, Ass. am pharmaz. Inst. d. Universität Berlin, Priv.-Doz. Dr. J. HOUBEN in Berlin, Dr. R. KEMPF in Berlin, Dr. R. KRAUSS, Ass. am organ. Labor. der Techn. Hochschule Berlin, Dr. K. LANGHELD in Kiel, Dr. W. C. de LEEUW in Leiden. Dr. S. LINDENBAUM, Ass. am org. Labor. der Techn. Hochschule Berlin, Oberstabsapotheker a. D. Dr. W. LENZ in Berlin, Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin, Prof. Dr. POSNER in Greifswald, Prof. Dr. J. SCHMIDT in Stuttgart, Dr. Br. SZELINSKI, Ass. am Staatslabor. in München, Prof. Dr. H. SIMONIS in Charlottenburg, Prof. Dr. R. STOERMER in Rostock, Dr. TH. WEYL in Berlin, u. A.

herausgegeben

von

TH. WEYL.



## Zweiter Band / Besonderer Teil

### 2. Abteilung

Mit 29 Abbildungen

LEIPZIG 1911.
Verlag von GEORG THIEME.

# Inhaltsverzeichnis.

## Zweiter Band. — Besonderer Teil.

## ZWEITE ABTEILUNG.

# Besonderer Teil

## 2. Abteilung

# Nitrosogruppe

bearbeitet von

**Prof. Dr. Jul. Schmidt,** Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen.

**Die Nitrosogruppe $-\overset{III}{N}=O$ (auch Nitrosylgruppe genannt) ist einwertig. Sie kann mit Kohlenstoff in Verbindung treten, so daß Nitrosokohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge entstehen, oder mit Stickstoff, wobei Nitrosamine resultieren [1]).**

*Lange Zeit war man im Zweifel, ob wahre C-Nitrosoderivate* — also Verbindungen mit der Gruppe $\vdots C \cdot NO$ — *überhaupt existenzfähig seien.* Es waren nämlich bei Vornahme der „Nitrosierung" an Kohlenstoffatomen, die vor der Substitution mehr als ein Wasserstoffatom an sich gebunden enthalten, gewöhnlich nicht Körper mit der Gruppierung I, sondern solche mit der Gruppierung II — „Isonitrosokörper" (Hydroxylaminderivate, Oxime) — erhalten worden.

$$\text{I. } >C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown NO\end{matrix} \qquad\qquad \text{II. } >C:N\cdot OH$$

Wahre Nitrosokörper — Isonitrosokörper

*V. Meyer* [2]) kam deshalb zu der Überzeugung, daß in der Natur überhaupt eine unüberwindliche Abneigung gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern, die Stickoxyd an Kohlenstoff gebunden enthielten, bestehe.

*Erst in neuerer Zeit hat O. Piloty* [3]) *allgemeinere Methoden zur Gewinnung wahrer aliphatischer Nitrosokörper ausgearbeitet. Er zog aus seinen Untersuchungen zunächst den Schluß, daß eine ausgesprochene Neigung zur Bildung wahrer Nitrosoverbindungen nur denjenigen Körpern eigen sei, welche den Stickstoff an ein im übrigen tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten.* Diese Auffassung wurde zunächst so allgemein geteilt, daß in der Oxydierbarkeit eines Hydroxylamins zu einem Nitrosokörper ein Beweis für die tertiäre Bindung der betreffenden $NH \cdot OH$-Gruppe erblickt wurde.

---

[1]) Ist die Nitrosogruppe mit Sauerstoff verknüpft, so resultieren die Salpetrigsäureester R — O — NO, die im Abschnitt über die Hydroxylgruppe berücksichtigt werden.

[2]) V. Meyer, B. 21, 1293 (1888).

[3]) Piloty, B. 29, 1559 (1896); 31, 218, 452, 1878 (1898); 34, 1863, 1870 (1901); 35, 3090, 3093, 3101 (1902).

Indessen nicht mit Recht. Denn die neuesten Arbeiten von J. Schmidt[1]) haben gezeigt, daß auch solche aliphatische Nitrosoverbindungen isoliert werden können, deren (NO)-Gruppe an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

Solche sekundäre Nitrosoverbindungen gehen allerdings leicht in die entsprechenden Isonitrosoverbindungen über entsprechend dem Schema:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} H \\ NO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!>\! C:N\cdot OH$$

Sekundärer Nitrosokörper — Isonitrosoverbindung

# A. Aliphatische Nitrosokörper.

**Im folgenden sind die durch Einführung der Nitrosogruppe entstehenden Verbindungen in zwei Gruppen untergebracht. Die erste enthält die aliphatischen, die zweite die aromatischen Nitrosokörper. Diese Einteilung erwies sich als notwendig, weil trotz großer Ähnlichkeit sich doch auch große Verschiedenheiten zwischen beiden Körperklassen finden.**

Bei den Nitrosaminen ist diese Ähnlichkeit eine so große, daß die aliphatischen und aromatischen Nitrosamine unter einer Überschrift (S. 725) gemeinsam abgehandelt werden konnten.

### 1. Einführung der Nitrosogruppe.

## I. Aliphatische Nitrosokohlenwasserstoffe und Nitrosoalkohole.

Bildungsweisen.

1. Die *Mononitrosoderivate* der Paraffine, welche außer der Nitrosogruppe keine weiteren Substituenten enthalten, sind bisher nur in wenigen Vertretern, welche zur Klasse der *tertiären Nitrosoverbindungen* gehören, bekannt geworden.

*Sie entstehen nach Bamberger und Seligmann[2]) durch Oxydation tertiärer aliphatischer Basen vom Typus $(R)_3 \vdots C \cdot NH_2$, worin R ein Alkyl bedeutet, mittels Caroscher Lösung (Sulfomonopersäure).*

So konnten die genannten Autoren aus dem tertiären Butylamin das tertiäre Nitrosobutan, den einfachsten Vertreter der bisher bekannten Nitrosoparaffine, gewinnen:

$$\underset{\text{Tertiäres Butylamin}}{(CH_3)_3 \vdots C\cdot NH_2} \rightarrow \underset{\text{Tertiäres Butylhydroxylamin}}{(CH_3)_3 \vdots C\cdot NH\cdot OH} \rightarrow \underset{\text{Tertiäres Nitrosobutan}}{(CH_3)_3 \vdots C\cdot NO}$$

Ist das aminierte Kohlenstoffatom nicht tertiärer, sondern primärer oder sekundärer Natur, so führt der Ab-

[1]) J. Schmidt, B. 35, 2323, 2336, 3727, 3737 (1902); 36, 1765, 1768, 3721 (1905); 37, 532, 545 (1904); 42, 1886 (1909).

[2]) Bamberger und Seligmann, B. 36, 685 (1903).

lauf der Oxydation organischer Basen nicht zu Nitrosokörpern, sondern zu Oximen[1])

$$\cdot CH_2 \cdot NH_2 \rightarrow CH_2 \cdot NH \cdot OH \rightarrow CH:N \cdot OH$$
$$:CH \cdot NH_2 \rightarrow :CH \cdot NH \cdot OH \rightarrow :C:N \cdot OH$$

**Darstellung von Nitrosobutan aus Butylamin und Sulfomonopersäure.** Eine mit 10 g Eis versetzte, in einem Scheidetrichter befindliche Lösung von 1 g Butylamin in 5 ccm Äther wird mit 20 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (0,182 g Sauerstoff) vermischt und unter Verschluß andauernd geschüttelt; der Äther beginnt nach wenigen Minuten eine hellblaue, zusehends stärker werdende Färbung anzunehmen. Nach 6 Minuten — bei längerem Schütteln verblaßt die Farbe wieder — wird die obere, tief azurblaue Schicht abgehoben, mit wenig verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit geschmolzenem Chlorkalzium getrocknet. Diese Operation wird 16 mal wiederholt. Die gesamten Extrakte werden rasch zweimal hintereinander ohne Kolonne auf dem Wasserbad abdestilliert; das Nitrosobutan ist so leicht flüchtig, daß es dabei vollständig mit dem Äther übergeht und aus dem tiefblau gefärbten Kondensat ohne weiteres analysenrein isoliert werden kann.

Die Trennung des Nitrosobutans vom Äther ist mit großen Verlusten verknüpft. Der Äther wird am besten durch einen Strom sehr sorgfältig getrockneter Druckluft ohne Erwärmung entfernt. Kleine Mengen des Ätherextraktes — nie mehr als 10 ccm auf einmal — werden in ein Kristallisierschälchen von 4 ccm Durchmesser gegeben, über diese ein abgesprengter Trichter gestülpt und das Ganze auf den Boden einer Brühlschen Vorlage gesetzt. Die Druckluft muß erst zwei Chlorkalziumröhren, hierauf vier mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen, zum Schluß ein Wattefilter passieren, und gelangt dann mittels eines Glasrohrs eben unter die Oberfläche der blauen Ätherlösung. Wenn der größte Teil des Äthers verdunstet ist, beginnen sich an der Schalenwand weiße, seidenglänzende Nadeln abzuscheiden. Das Blau verschwindet schließlich vollständig und der Boden des Gefäßes bedeckt sich mit farblosen, wasserhellen, glasglänzenden Prismen reinen Nitrosobutans. Letzteres wird rasch mit einem Nickelspatel auf Ton gebracht, abgesperrt und sofort in ein verschlossenes Wägeglas gebracht. Aus 16 Versuchen, also aus 16 g Butylamin, lassen sich nur ca. 0,7 g Nitrosobutan isolieren.

Man pflegt die **Lösung der Sulfomonopersäure** im wesentlichen nach dem D.R.P. 105857 aus Kaliumpersulfat mit konzentrierter Schwefelsäure zu gewinnen (s. 2. Bd. 39, 68). Willstätter und Hauenstein[2]) finden es nützlich, das Kaliumpersulfat durch das Natrium- und Ammoniumsalz zu ersetzen. Da diese beiden Persulfate viel leichter löslich sind, läßt sich die Umsetzung mit Schwefelsäure mit geringerer Mühe vollständig ausführen. Auch die Neutralisation mit Ammoniak ist bequemer als die mit Pottasche.

20 g Ammoniumpersulfat werden mit 11 ccm konzentrierter Schwefelsäure verrieben. Nach einstündigem Stehen im Eisschrank nimmt man die Mischung mit 50 g Eis auf und neutralisiert sie unter guter Kühlung mit konzentriertem Ammoniak oder zweckmäßig mit Ammoniakgas, das durch eine als Rührer dienende Röhre eingeleitet wird. Man muß sorgfältig darauf achten, daß die Flüssigkeit auch nicht vorübergehend ammoniakalisch wird.

Die Darstellung von sulfopersaurem Natrium bietet noch den Vorteil gegenüber dem Kaliumsalz, daß bei der Neutralisation mit Natriumkarbonat das ausfallende wasserhaltige Sulfat die Lösung sehr stark konzentriert.

Auch Anilin und seine Homologen lassen sich durch Oxydationsmittel bestimmter Art in die entsprechenden Hydroxylamino-, Nitroso- und Nitroverbindungen verwandeln[3]).

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} \rightarrow \underset{\beta\text{-Phenylhydroxylamin}}{C_6H_5 \cdot NHOH} \rightarrow \underset{\text{Nitrosobenzol}}{C_6H_5 \cdot NO} \rightarrow \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 \cdot NO_2}$$

**Darstellung von Nitrosobenzol durch Oxydation von Phenylhydroxylamin** s. Bd. II, S. 107.

---

[1]) Bamberger und Mitarbeiter, B. 31, 1522 (1898); 32, 1675 (1899); 34, 2262 (1901); 35, 4293, 4299 (1902); 36, 701 (1903).

[2]) Willstätter und Hauenstein, B. 42, 1839 (1909).

[3]) Bamberger und Tschirner, B. 31, 1522 (1898); 32, 342, 1765 (1899).

*2. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Nitrosoverbindungen können auch Nitroverbindungen gewählt werden. Man führt sie durch Reduktion mit Aluminiumamalgam (siehe unten) zunächst in die entsprechenden Hydroxylaminderivate über und erhält durch darauffolgende Oxydation der letzteren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure die Nitrosoverbindungen.*

Die Methode ist von Piloty und Ruff insbesondere zur Gewinnung von nitrososubstituierten, tertiären Alkoholen [1]) und ebensolchen einfachen Kohlenwasserstoffen [2]) der Fettreihe benutzt worden.

$$(CH_3)_2C(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$$

2,5-Dimethyl-2-nitro-hexan — 2,5-Dimethyl-2-hydroxylaminohexan

$$(CH_3)_2C(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$$

2,5-Dimethyl-2-nitroso-hexan

**Darstellung von 2,5-Dimethyl-2-nitroso-hexan.** 5 g 2,5-Dimethyl-2-nitro-hexan werden in 50 ccm Äther gelöst und mit aus 10 g Aluminium bereitetem Amalgam (siehe unten) und 5 ccm Wasser reduziert. Die ätherische Lösung wird alsdann mit dem darin suspendierten Aluminiumhydroxydschlamm vom unveränderten Amalgam abgegossen, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und der Äther verdampft. Die saure Lösung des entstandenen Hydroxylaminderivates wird filtriert und so von demg rößten Teile des unangegriffenen Öles befreit. Nachdem so viel Kaliumdichromat zugesetzt ist, daß die Flüssigkeit einen deutlichen Stich ins Gelbe behält, wird ein starker Wasserdampfstrom durch die Lösung geführt. Es geht ein tiefblau gefärbtes Öl über, das bald zu einer aus derben prismatischen Blättchen bestehenden hellblauen Masse erstarrt. Dieselbe ist fast reine Nitrosoverbindung und wird, auf Ton ausgebreitet, schneeweiß. Ausbeute 3 g. Schmilzt bei 54° zu einer tiefblauen Flüssigkeit.

**Darstellung von Nitroso-Triacetyl-isobutylglyzerin aus Nitroisobutylglyzerin.**

$$(CH_3CO\cdot OCH_2)_3C\cdot NO_2 \longrightarrow (CH_3CO\cdot OCH_2)_3C\cdot NH\cdot OH \longrightarrow (CH_3CO\cdot OCH_2)_3C\cdot NO$$

Tertiäres Triacetyl-Nitro-Isobutylglyzerin — Tertiäres Triacetyl-Isobutyl-$\beta$-Hydroxylamin — Nitroso-Triacetylisobutylglyzerin

10 g Nitro-isobutyl-glyzerin werden mit 30 g Essigsäureanhydrid erst einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und nach erfolgter Lösung eine Viertelstunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid werden im Vakuum abdestilliert; der Rückstand erstarrt schnell zu einer harten Kristallmasse, die durch Aufstreichen auf Ton von anhaftendem Sirup befreit und aus 95 prozentigem Alkohol umkristallisiert wird. So erhält man zunächst die Triacetylverbindung in rhombischen Prismen, die bei 74—75° schmelzen. 10 g dieser Triacetylverbindung werden in 300 ccm Äther gelöst. Zu der Lösung fügt man 15 g Aluminiumamalgam und allmählich unter Umschutteln 10 ccm Wasser hinzu, so daß beständig der Äther lebhaft kocht. Wenn nach zehn Minuten die Reaktion beendet ist, wird die ätherische Lösung, die das gebildete Triacetyl-Isobutyl-$\beta$-Hydroxylamin enthält, mitsamt dem Aluminiumhydroxydschlamm auf 0° abgekühlt und mit einer ebenfalls eiskalten Lösung von 3 g Kaliumdichromat und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 300 ccm Wasser im Scheidetrichter tüchtig geschüttelt. Die ätherische, jetzt intensiv blau gefärbte Lösung wird abgehoben, 2—3 mal mit Wasser gewaschen und eingedampft. Es hinterbleibt ein schön blau gefärbtes Öl, das nach kurzer Zeit völlig erstarrt; die Kristalle werden von etwas anhaftendem Sirup durch Aufstreichen auf Ton befreit und aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt bis zu 60% der Theorie. So erhält man ein schneeweißes und geruchloses Präparat, das sich in heißem Alkohol oder Äther wieder mit blauer Farbe löst. Es schmilzt bei 73° zu einer blauen Flüssigkeit, die sehr langsam wieder vollständig erstarrt. Sie zersetzt sich über 110° und riecht im Dampfzustand äußerst stechend. Die Nitrosoverbindung löst sich etwas in Wasser, leicht in heißem Alkohol, nicht sehr schwer in Äther, leichter in Benzol und Eisessig. Sie kristallisiert in langen, feinen Nadeln.

***Darstellung von Aluminiumamalgam.*** *Fettfreie Aluminiumdrehspäne werden mit Natronlauge bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung angeätzt, alsdann mit Wasser oberflächlich abgespült und ein bis zwei Minuten lang in Quecksilberchlorid-*

---

[1]) Piloty und Ruff, B. 31, 221 (1898).
[2]) Piloty und Ruff, B. 31, 457 (1898).

*lösung von 0,5 % gelegt. Diese Operationen sind zu wiederholen, um den zunächst sich bildenden schwarzen Schlamm zu entfernen. Das Aluminiumamalgam ist schließlich mit Wasser, Alkohol und Äther zu waschen.*

*3. Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Alkali auf den Komplex (: C : NH · OH) können Hydroxylaminderivate, bei welchen der Stickstoff an tertiär gebundenen Kohlenstoff gekuppelt ist, in manchen Fällen in Nitrosoverbindungen übergeführt werden* [1]. Haftet dagegen noch Wasserstoff an dem in Frage stehenden Kohlenstoffatome, so gibt derselbe zur Oximbildung Veranlassung. Die Methode hat für die Gewinnung von Nitrosoverbindungen keine allgemeine Bedeutung erlangt.

**Darstellung von Nitrosobenzol aus Phenylhydroxylamin unter Vermittlung des Benzolsulfo-β-phenylhydroxylamins.** 10 g Phenylhydroxylamin werden in 35 ccm absolutem Alkohol gelöst und dazu 8 g Benzolsulfochlorid in kleinen Portionen. Es findet bei jedem Zusatz des Chlorids erneute Erwärmung statt, welche man durch Abkühlen mäßigt. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, läßt man einige Zeit stehen, bis der Geruch des Sulfochlorids verschwunden ist und fällt alsdann mit 100 ccm Wasser. Dadurch wird ein fast farbloses Öl niedergeschlagen, das im Kältegemisch sehr bald erstarrt. Die Masse wird nach dem Trocknen in einem Teil heißen Benzols gelöst und dazu drei Teile heißes Ligroin gegeben. Zuerst fällt ein farbloses Öl aus, bald aber erstarrt dieses, und nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die reine Verbindung, das Benzsulfo-β-phenylhydroxylamin, fast vollständig wieder in quadratischen Tafeln ab, welche sternförmig gruppiert sind. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure zeigen sie den Schmelzpunkt 121°. Die Ausbeute beträgt 95 % der Theorie.

5 g des so gewonnenen Benzsulfo-β-phenylhydroxylamins ($C_6H_6SO_2 \cdot C_6H_5 \cdot NOH$) werden kalt mit 23 ccm Normalnatronlauge geschüttelt. Sofort bemerkt man das Auftreten eines intensiv blauen Öls von stechendem Geruch, das alsbald zu weißen auf der Flüssigkeit schwimmenden Kristallen erstarrt. Dieselben werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Es geht ein tief grünblau gefärbtes Öl über, das sich im Kühler kondensiert und an den kalten Stellen desselben zu farblosen Tafeln erstarrt. Das so dargestellte Nitrosobenzol schmilzt bei 68°. Die Ausbeute beträgt 90 % der Theorie.

Bequemer als nach dieser Methode läßt sich das Nitrosobenzol durch Oxydation von β-Phenylhydroxylamin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure darstellen (s. Bd. II, S. 107).

*4. Die Überführung der Isonitroso- in die Nitrosogruppe gelingt nach Piloty bei der Behandlung von Oximen mit Oxydationsmitteln, wie Brom in Pyridinlösung oder Chlor in salzsaurer Lösung* [2]*; besonders dann, wenn bei dieser Reaktion das beteiligte Kohlenstoffatom gleichzeitig tertiär wird.*

$$\underset{\text{Acetoxim}}{(CH_3)_2C:NOH} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{Bromnitrosopropan}}{(CH_3)_2C(NO)Br} + HBr$$

Diese Bildung der Bromnitrosokörper läßt sich gut als Reaktion auf Ketone benutzen (s. 2. Bd. 431).

**Darstellung von Bromnitrosopropan aus Acetoxim und Brom in Pyridinlösung.** 50 g Acetoxim werden in 500 g Wasser gelöst und dazu 60 g Pyridin gegeben. In die klare, auf 0° abgekühlte Lösung werden in kleinen Portionen 100 g Brom unter tüchtigem Umschütteln eingetragen. Das Brom wird sehr rasch und unter geringer Erwärmung aufgenommen. Wo das Brom in die Flüssigkeit fließt, bildet sich ein gelbes Öl, und die Lösung nimmt eine tiefgrüne Farbe an. Ist die letztere in reines Blau umgeschlagen, so muß von neuem Brom zugesetzt werden. Es scheidet sich allmählich ein schweres, tiefblaues Öl ab, indem zugleich dem Gefäß ein äußerst stechender Geruch entsteigt. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß sich auf erneuten Zusatz von Brom moosgrüne Kristalle abscheiden, die nur ganz träge wieder verschwinden, und daß sich etwas Gas entwickelt. Das dunkelblaue Öl wird im Scheidetrichter abgehoben, zweimal mit Wasser gewaschen und durch ein

---

[1] Piloty, B. 29, 1560 (1896).
[2] Piloty, B. 31, 452 (1898); 35, 3113 (1902).

trockenes Filter filtriert. Zwecks Reinigung wird es sofort im Vakuum aus einem auf 30° erwärmten Wasserbad in eine mit Kältemischung gekühlte Vorlage destilliert. Die Ausbeute beträgt ca. 40 g. Bei der Destillation hinterbleibt eine sehr geringe Menge einer farblosen, höher siedenden Flüssigkeit, gemischt mit einigen farblosen Kristallen.

**Darstellung von Monochlor-nitrosoäthan aus Acetaldoxim und Chlor in salzsaurer Lösung.** 5 g Acetaldoxim werden unter guter Kühlung in 30 g verdünnter Salzsäure gelöst. In die durch eine Kältemischung gekühlte Lösung wird ein ziemlich kräftiger Chlorstrom geleitet. Hierbei scheidet sich die Nitrosoverbindung in blauen Tröpfchen ab. Von dem Ende der Reaktion überzeugt man sich durch Ausäthern einer Probe und weiteres Behandeln der wäßrigen Lösung mit Chlor, wobei keine erneute Blaufärbung mehr auftreten darf. Sehr bald erstarren die blauen Tröpfchen zu einer weißen Kristallmasse, welche, nach der Filtration auf Ton getrocknet, sofort rein ist. Ausbeute 1,8 g. Die Ausbeute erhöht sich, wenn man das Acetaldoxim nicht isoliert, sondern direkt in die aus Hydroxylaminchlorhydrat, Ätznatron und Acetaldehyd erhaltene Aldoximlösung Chlor einleitet. Das Chlornitrosoäthan schmilzt bei 65° zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die bald farblos wird und dann nicht mehr erstarrt.

*5. Diacetonhydroxylamin gibt nach Harries und Jablonsky bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung das β-Nitroso-isopropylaceton* [1]:

$$(CH_3)_2:\underset{HN\cdot OH}{C} - CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + HgO \longrightarrow (CH_3)_2\cdot\underset{NO}{C}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O + Hg$$

**Darstellung von β-Nitroso-isopropylaceton.** Diacetonhydroxylamin wird mit überschüssigem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung am Rückflußkühler über freier Flamme gekocht. Wenn das Quecksilberoxyd nicht mehr reduziert wird, nimmt die Chloroformlösung eine tiefblaue Farbe an. Beim langsamen Verdunsten des Filtrats schießen weiße, dicke Prismen an, die, aus Petroläther umkristallisiert, mit blauer Farbe bei 75—76° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 60 %. Die Substanz ist außerordentlich flüchtig und besitzt einen stechenden, zu Tränen reizenden Geruch.

*6. Nitrosokohlenwasserstoffe, die neben der Nitrosogruppe noch andere Substituenten im Molekül enthalten, bilden sich durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd, Stickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid, Nitrosylbromid auf Alkylene* [2]. *Die so entstehenden Produkte können als Ester von Nitrosoalkoholen aufgefaßt werden.*

So gewinnt man nach J. Schmidt durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd bez. von Nitrosylchlorid oder Nitrosylbromid auf Trimethyläthylen das Trimethyläthylennitrosit (-nitrosonitrit) bez. Trimethyläthylennitrosochlorid oder -bromid:

$$(H_3C)_2C{=}C(CH_3)H \xrightarrow{N_2O_3} (H_3C)(H_3C)(O{:}N\cdot O)C - C(CH_3)(H)(N{:}O)$$

Trimethyläthylen — Trimethyläthylen-nitrosat

$$(H_3C)_2C{=}C(CH_3)H \xrightarrow{NOCl\,(NOBr)} (H_3C)(H_3C)(Cl\,(Br))C - C(CH_3)(H)(N{:}O)$$

Trimethyläthylen-nitrosochlorid(bromid)

Diese beiden Verbindungen verdienen insofern besonderes Interesse, als

---

[1]) Harries und Jablonsky, B. 31, 549, 1371 (1898). Man vgl. auch Harries und Röder, B. 31, 1809 (1898); Bamberger und Seligmann, B. 36, 697 (1903).

[2]) Vgl. Wallach, Ann. d. Chem. 241, 288 (1887); 306, 278 (1899); Thiele, B. 27, 454 (1894); J. Schmidt, B. 35, 2323, 2336, 3721, 3727, 3737 (1902); 36, 1765, 1768 (1903); Wieland, A. 329, 225 (1903); 353, 65 (1907); B. 37, 1524, 1536 (1904); 39, 1480 (1906).

bei ihrer Beschreibung durch J. Schmidt zum erstenmal die Existenzfähigkeit sekundärer, aliphatischer Nitrosoverbindungen mit Bestimmtheit nachgewiesen wurde.

**Darstellung von Trimethyläthylen-nitrosit.** In die auf 0° abgekühlte Mischung von 20 g Trimethyläthylen und 60 ccm Äther leitet man in langsamem Strom die (nicht getrockneten) Gase ein, welche sich beim Erwärmen von 80 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,43) mit ca. 120 g arseniger Säure entwickeln. Die Gase werden absorbiert und die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark. Falls die Temperatur derselben trotz Kühlung mit Eis oder Kältemischung über + 10° steigen sollte, wird das Einleiten unterbrochen. Es ist zu beenden, wenn die Flüssigkeit eine blaugrüne Färbung angenommen hat und der charakteristische Trimethyläthylengeruch verschwunden oder nur noch sehr schwach ist. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung überschüssiger, salpetriger Säure 10—12 mal mit Wasser gewaschen. Sie muß dann, wenn die Reaktion richtig verlaufen ist, eine reinblaue, nicht blaugrüne Farbe besitzen. Nach dem Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat wird sie bei mäßiger Wasserbadtemperatur unter fortwährendem Umschütteln eingedunstet. Es hinterbleibt eine rein blaue, leicht bewegliche Flüssigkeit, die im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure von den letzten Mengen Äther und ev. unverändertem Trimethyläthylen befreit wird. Die Ausbeute an Nitrosit beträgt ca. 35 g. Ein Teil des Trimethyläthylens scheint sich trotz Kühlung im Laufe der Operation zu verflüchtigen. Das so erhaltene Nitrosit ist nicht vollkommen rein. Zwecks Reinigung läßt man das blaue Öl 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei es sich zum Teil zu weißen Nadeln polymerisiert. Das feste Polymerisationsprodukt wird mit Äther, in dem es sehr wenig löslich ist, gewaschen und dann durch kurzes Erwärmen auf ca. 75° wieder in die ursprünglich monomolekulare Form zurückverwandelt. Der Schmelzpunkt liegt bei 75—76°.

**Darstellung von (Bis-) Trimethyläthylen-nitrosochlorid.** In ein gut gekühltes Gemisch von 22 ccm = 14 g Trimethyläthylen und 20 ccm Amylnitrit trägt man langsam und unter häufigem Umschütteln 20 ccm eiskalte, rauchende Salzsäure ein. Die Flüssigkeit färbt sich sofort blau und erstarrt ganz allmählich zu einem weißen Kristallbrei. Der Vorgang ist so zu deuten, daß zunächst die blaue monomolekulare Verbindung gebildet wird, die sich langsam polymerisiert. Die scharf abgesogenen Kristalle werden mit Wasser, dann mit eiskaltem Alkohol gewaschen, bis der Geruch nach Amylnitrit verschwunden ist, und auf Ton getrocknet. Ausbeute 4—7 g. Man erhält so die Nitrosoverbindung in glänzend weißen Prismen, die bei 74—75° zu einer blaugrünen Flüssigkeit schmelzen.

## II. Pseudonitrole.

Die Pseudonitrole sind als Nitroso-nitroverbindungen aufzufassen gemäß der allgemeinen Formel — $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{NO}$.

### Bildungsweisen.

*1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die sekundären Nitroparaffine (oder wohl richtiger Isonitroparaffine).* Durch diese Reaktion wurden sie von Viktor Meyer[1]) entdeckt.

$$\underset{\text{Pseudonitropropan}}{(CH_3)_2CH\cdot(NO_2)} + NO\cdot OH = \underset{\text{Propylpseudonitrol}}{(CH_3)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_2}{\diagdown NO}} + H_2O.$$

**Darstellung von Propylpseudonitrol aus Nitropropan.** Pseudonitropropan löst man in einem Stöpselgefäß in konzentrierter wäßriger Kalilauge (wobei starke Erwärmung eintritt), fügt etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrit in wäßriger Lösung hinzu und läßt allmählich und unter Abkühlung verdünnte Schwefelsäure zufließen. Die Flüssigkeit, die sofort schön dunkelblau wird, scheidet die Verbindung an der Oberfläche zunächst als halbfeste, tief

[1]) Viktor Meyer, A. 175, 120 (1875).

blau gefärbte Masse ab; nachdem man vollständig angesäuert und noch Wasser zur Lösung des schwefelsauren Kaliums zugegeben, schüttelt man kräftig um, wobei die halbfeste Masse zu festen, nur noch schwach bläulich gefärbten Flocken wird; die letzte Spur von Färbung entfernt man durch Übersättigen mit Kali und abermaliges Umschütteln. So erhält man die Verbindung als schneeweißes, kristallinisches Pulver, das sich zwischen den Fingern sandig anfühlt. Filtriert, gut ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet ist es sogleich chemisch rein. Die Ausbeute beträgt 70 % der Theorie.

Die vorstehend beschriebene Bildung der Pseudonitrole zeigt sich durch Blaufärbung der Flüssigkeit an. Primäre Nitroverbindungen liefern bei der Einwirkung von salpetriger Säure Nitrolsäuren, die sich in Alkali unter intensiver Rotfärbung lösen:

$$\underset{\text{Nitroäthan}}{CH_3CH_2NO_2} + NOOH = \underset{\text{Alkylnitrolsäure (Nitroacetaldoxim)}}{CH_3 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NOH}{\diagdown NO_2}} + H_2O$$

Auf tertiäre Nitroverbindungen wie $(CH_3)_3C \cdot NO_2$ ist salpetrige Säure ohne Einfluß.

*Da sich die Alkohole sehr leicht in Jodide und diese mit Silbernitrit in die entsprechenden Mononitroparaffine verwandeln lassen, so kann das Verhalten der Nitroparaffine gegen salpetrige Säure zu einer Diagnose der primären, sekundären und tertiären Alkoholradikale verwendet werden. (Näheres s. unter Hydroxylgruppe.)*

*2. Leichter und glatter werden die Pseudonitrole erhalten durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Ketonoxime*[1]).

$$4\underset{\text{Acetoxim}}{(CH_3)_2C:N \cdot OH} + 3\,N_2O_4 = 4\underset{\text{Propylpseudonitrol}}{(CH_3)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_2}{\diagdown NO}} + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

**Darstellung von Propylpseudonitrol aus Acetoxim.** Zu der Lösung von 5 g Acetoxim (4 Mol.) in 100 g Äther bringt man etwas weniger als die berechnete Menge, 4,7 g, Stickstofftetroxyd (3 Mol.) Diese Lösung bleibt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange stehen, bis sie eine tiefblaue Farbe angenommen hat und kein Stickoxydgas mehr entwickelt. Hierauf wäscht man zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet mit Chlorkalzium und verdunstet den Äther im Vakuum. Es hinterbleiben farblose Kristalle, die von geringen öligen Beimengungen durch Aufstreichen auf Ton befreit werden und alsdann das chemisch reine Propylpseudonitrol vom Schmelzpunkt 76° darstellen. Ausbeute 2 g = 25 % der Theorie.

*3. Durch Oxydation von Oximen mit anodischem Sauerstoff nach J. Schmidt*[2]). Diese Bildungsweise dürfte auf die vorstehende zurückzuführen sein: Ein Teil des Oximes wird bei der Elektrolyse unter Abgabe von Stickstoffoxyden (insbesondere Stickstoffdioxyd) zerfallen, und diese werden im statu nascendi unverändertes Oxim in Pseudonitrol überführen.

**Elektrolytische Oxydation des Acetoxims zum Propylpseudonitrol.** Als Zersetzungszelle wird eine Tonzelle von ca. 200 ccm Inhalt benutzt, welche den Anodenraum bildet und in ein Becherglas von 500 ccm Inhalt, den Kathodenraum, gestellt wird. Als Anode dient ein zylindrisch geformtes Platinblech in der Tonzelle von 150 qcm Oberfläche, als Kathode ein starker Platindraht im Becherglas. Die Tonzelle bleibt vor dem Versuch, mit 2 prozentiger Schwefelsäure gefüllt eine Zeitlang stehen und wird dann mit einer Lösung von 20 g Acetoxim in 150 ccm 2 prozentiger Schwefelsäure beschickt. Der Kathodenraum enthält 2 prozentige Schwefelsäure. Die Elektrolyse wird zweckmäßig bei Winterkälte vor-

---

[1]) R. Scholl, B. 21, 507 (1888).
[2]) J. Schmidt, B. 33, 872 (1900).

genommen. Im Nichtfalle muß durch Einstellen des Apparates in Eis dafür gesorgt werden, daß die Temperatur im Anodenraum nicht über + 10° steigt. Durch die Lösung wird ein Strom von 0,5—0,8 Ampere gesandt. Die Badspannung soll zwischen 3,5 und 4 Volt betragen. Sofort nach Stromschluß färbt sich die Anodenflüssigkeit blau. Man läßt den Strom zunächst 24 Stunden lang einwirken. Nach dieser Zeit ist die Anode mit einem ziemlich fest haftenden Überzug von weißen Kristallen bedeckt, die auf Ton getrocknet und mit Äther gewaschen werden. Aus der Anodenflüssigkeit haben sich in reichlicher Menge blaue Öltropfen abgeschieden, die man mit Äther sammelt.

Die ausgeätherte Flüssigkeit wird noch einmal zehn Stunden der Wirkung des Stroms unterworfen; die wiederum gebildeten Reaktionsprodukte werden in der gleichen Weise, wie eben beschrieben, isoliert.

Die so gewonnene „feste Verbindung", das Propylpseudonitrol, bildet weiße, glänzende Kristalle, die bei 76—77° zu einer intensiv blauen Flüssigkeit schmelzen.

Die „ölige Nitrosoverbindung" unterscheidet sich von dem Propylpseudonitrol um den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom, besitzt also die Formel $C_3H_6N_2O_4$ und ist sehr leicht zersetzlich.

Die elektrolytische Oxydation des Acetoxims läßt sich auch ohne Trennung des Anoden- und Kathodenraums durchführen. Man benützt dann als Anode am einfachsten eine Platinschale, wie sie bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle Verwendung findet.

*4. Durch Umsetzung von Bromnitrosokohlenwasserstoffen mit Silbernitrit*[1].

$$\underset{\text{Bromnitrosopropan}}{(CH_3)_2C\begin{cases}NO\\Br\end{cases}} + AgNO_2 \longrightarrow \underset{\text{Propylpseudonitrol}}{(CH_3)_2C\begin{cases}NO\\NO_2\end{cases}} + AgBr.$$

Durch diese Synthese ist die Auffassung der Pseudonitrole als echte Nitrosoverbindungen mit aller Sicherheit experimentell bewiesen.

**Darstellung von Propylpseudonitrol aus Bromnitrosopropan und Silbernitrit.** Das Bromnitrosopropan wird mit der zehnfachen Menge Äther vermischt und dazu unter Schütteln nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrit gegeben. Nach Beendigung der unter Erwärmung verlaufenden Reaktion wird filtriert, mit Chlorkalzium getrocknet und die blaue ätherische Lösung im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft. Alsbald scheiden sich die weißen Kristalle des Propylpseudonitrols in reiner Form aus. Schmelzpunkt 76° unter Zersetzung. Die Ausbeute ist wegen der Flüchtigkeit des Propylpseudonitrols mit Ätherdämpfen nicht besser als bei der unter 2. (S. 712) angegebenen Darstellungsweise.

## III. Nitrosolsäuren[2].

**Diese Körperklasse, deren Name den entsprechenden Nitrolsäuren mit der Gruppe $\cdot C\begin{cases}NO_2\\NOH\end{cases}$ nachgebildet wurde, enthält die charakteristische Gruppe $\cdot C\begin{cases}NO\\NOH\end{cases}$.**

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf eine Lösung von Formoxyamidoxim führt zur Grundsubstanz der Nitrosolsäuren, der Methylnitrosolsäure[3]), die in Gestalt ihres prächtigen, blauvioletten Kaliumsalzes erhalten wird nach dem Schema:

---

[1]) Piloty und Stock, B. 35, 3093 (1902).

[2]) H. Wieland und Mitarbeiter, B. 38, 1445 (1905); 39, 1480 (1906); 40, 1680 (1907); Ann. 353, 65 (1907); B. 42, 4175 (1909).

[3]) H. Wieland und H. Hess, B. 42, 4175 (1909).

$$2HC(:N\cdot OH)NH\cdot OH \longrightarrow H(HON:)C\cdot N:N\cdot C(:NOH)H$$

Form-oxyamidoxim

$$\longrightarrow H(HON:)C\cdot NH_2 + ON\cdot C(:NOH)H.$$

Methyl-nitrosolsäure

**Darstellung von Form-oxy-amidoxim HC(:N·OH)·NH·OH.** In die kalte, gesättigte Lösung von 11,6 g salzsaurem Hydroxylamin in 50 ccm Methylalkohol werden 10 g reines Formamidoxim (Isuretin) eingetragen und in einem Wasserbad von 50—60° kurze Zeit erwärmt. Nach kaum einer Minute beginnt aus der klaren Lösung sich Chlorammonium abzuscheiden. Man hält nun die Temperatur noch eine weitere Minute auf 60°, wobei keine Gasentwicklung auftreten darf, kühlt dann rasch ab und läßt zur Vervollständigung der Kristallisation noch eine Viertelstunde in Eis stehen. Dann wird vom Salmiak abgesaugt und mit wenig kaltem Methylalkohol nachgewaschen. Die so erhaltene, kaum gelblichgrün gefärbte Lösung enthält das Form-oxyamidoxim neben etwa 30 % noch gelösten Salmiaks.

**Ueberführung von Form-oxyamidoxim in methyl-nitrosolsaures Kalium $\genfrac{}{}{0pt}{}{ON}{H}\!\!>\!C:N\cdot OK$.** Die aus 10 g Formamidoxim erhaltene Lösung des Oxyamidoxims wird in 10 gleichen Teilen (zu 1,26 g der Base) verarbeitet. Zu je einer Portion setzt man ohne Kühlung von 3 ccm 25 %igen alkoholischen Kalis tropfenweise so viel, bis die Lösung einen rasch dunkler werdenden grünbraunen Ton annimmt (ca. 1 ccm). Hierauf gibt man unter Umschütteln rasch 1 ccm absoluten Äther zu, saugt das ausgefallene Chlorkalium sofort ab, spült mit wenig Methylalkohol-Äther (1 : 3) nach und gießt dann zu der unterdessen tief schwarzgrün gewordenen Lösung, am besten in einem weiten Reagenzglas, stets unter kräftigem Schütteln den Rest des alkoholischen Kalis auf einmal zu. Sobald die Reaktionstemperatur 50—60° erreicht hat und die Gasentwicklung anfängt stürmisch zu werden, kühlt man schnell in einer bereitgestellten Kältemischung ab. Nach kurzem Reiben der Gefäßwände setzen sich kleine, glänzende, blaue Kristalle ab, die sich bald am Boden ansammeln. Nach einer Stunde wird abfiltriert, mit Alkohol-Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist wechselnd, sie beträgt aus 10 g Isuretin 3—3,5 g, das sind 33—40 % der Theorie. Durch Umkristallisieren aus wenig verdünntem Alkohol (ca. 75 %) wird es in überaus schönen, indigoblauen, glänzenden Prismen, die zu federbartartigen Aggregaten verwachsen sind, erhalten. Zerrieben bildet das Salz ein lilafarbenes Pulver.

*In analoger Weise*[1]) *läßt sich auch Acetoxy-amidoxim glatt in Äthylnitrosolsäure und Acetamidoxim überführen.*

$$2\,\begin{matrix} NHOH \\ | \\ C=NOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N & = & N \\ | & & | \\ C=NOH & & C=NOH \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NO \\ | \\ C=NOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C=NOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

## IV. Aliphatische Nitrosokarbonsäuren.

*1. Die Einwirkung von nitrosen Gasen, wie sie beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure entstehen, auf acetyl- und formylsubstituierte gesättigte Karbonsäureester der aliphatischen Reihe führt bei Abwesenheit von Lösungsmitteln unter Verdrängung der Acetyl- durch die N:O-Gruppe zu wahren Nitrosoabkömmlingen aliphatischer Karbonsäureester, insbesondere wenn der Acetylrest an einem im übrigen tertiär gebundenen Kohlenstoffatom haftet*[2]).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \cdot \\ CH_3CO\cdot CH\cdot COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \cdot \\ O:N\cdot CH\cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Methylacetessigester → Methyl-nitroso-essigester, $\alpha$-Nitroso-propionsäureester

[1]) H. Wieland, A. 353, 74 (1907).

[2]) J. Schmidt und Widmann, B. 42, 497, 1886 (1909).

Hervorgehoben sei, daß die so entstehenden Nitrosokarbonsäureester alle eine Nitrosogruppe sekundär gebunden enthalten. Es ist also durch sie aufs neue bewiesen, daß auch solche Nitrosoverbindungen existenzfähig sind, die außer der Nitrosogruppe am selben Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom enthalten.

**Darstellung von Methyl-nitroso-essigester aus Methylacetessigester.** In 10 g Methylacetessigester, die sich in einem durch Eis gekühlten Reagenzglas befinden, leitet man in langsamem Strome gasförmige salpetrige Säure ein, wie sie durch Erwärmen von konzentrierter Salpetersäure mit arseniger Säure erhalten wird. Schon wenige Minuten nach Beginn des Einleitens macht sich in der Flüssigkeit eine hellblaue Färbung und eine lebhafte Gasentwicklung bemerkbar. Leitet man zu schnell ein, so gerät der Ester ins Sieden und wird, ohne daß sich die Reaktion noch mäßigen ließe, zerstört. Das gleiche erfolgt, wenn der angewandte Methylacetessigester nicht vollständig rein ist, sondern noch Spuren von Alkohol oder einer sonstigen Verunreinigung enthält. Nach ungefähr 25-minutigem Einleiten hat sich die Flüssigkeit dunkelblaugrün gefärbt. Sobald dies der Fall ist, wird das Einleiten unterbrochen. Man läßt jetzt noch zwei Stunden in Eis stehen. Die anfangs lebhafte Gasentwicklung mäßigt sich während dieser Zeit und hört ganz auf, die blaugraue Flüssigkeit wird prachtvoll dunkelblau. Zuletzt bringt man in den Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, nach vierstündigem Absaugen kann der Methyl-nitroso-essigester als genügend rein betrachtet werden.

Der Ausschluß von Lösungsmitteln bei diesen Versuchen ist wesentlich, da bei Anwendung von diesen, zufolge der umlagernden Wirkung, die sie ausüben, die Isonitroso- und nicht die Nitrosoverbindungen erhalten werden.

*2. Die auf S. 721 unter 6. angeführte Bildungsweise von Nitrosokohlenwasserstoffen durch Oxydation der entsprechenden Hydroxylaminderivate ist in einem vereinzelten Falle auch auf die Fettsäurereihe übertragen worden*[1], wie nachfolgende Formelreihe erkennen läßt.

$$\underset{\text{Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril}}{(CH_3)_2C(NHOH)\cdot CN} \xrightarrow{\text{Oxydation}} \underset{\text{Nitroso-isobuttersäure-nitril}}{(CH_3)_2C(NO)\cdot CN}$$

$$\underset{\text{Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylimidoäther-Dichlorhydrat}}{(CH_3)_2C(NHOH)\cdot C(:NH)OC_2H_5,\ 2\,HCl} \xrightarrow{Cl} \underset{\text{Nitroso-isobuttersäure-äthylester}}{(CH_3)_2C(NO)\cdot COOC_2H_5}$$

**Darstellung von Nitroso-isobuttersäure-nitril.** Das von W. v. Miller und Plöchl[2]) entdeckte Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril wird zur Oxydation zu Nitroso-isobuttersäure-nitril in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, in diese Lösung wird bei 0° unter Eiskühlung Chlor eingeleitet, bis nach heftigem Umschütteln der Flüssigkeit ein bleibender Geruch nach Chlor bemerkbar wird. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv blau, und es scheiden sich tiefblau gefärbte Öltropfen ab, welche indes bald kristallinisch erstarren und sich beim tüchtigen Schütteln zu himmelblauen festen Knollen zusammenballen. Dieselben werden abfiltriert, zerkleinert, auf dem Tonteller getrocknet und sind dann völlig rein. Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz ist außerordentlich flüchtig und schmilzt bei ca. 53° zu einer blauen Flüssigkeit, welche sofort sich zu zersetzen beginnt.

**Darstellung von Nitroso-isobuttersäure-äthylester.** 100 g Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril werden in 900 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung bei 0° mit durch Chlorkalzium sorgfältig getrockneter Salzsäure gesättigt. Das Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylimidoäther-Dichlorhydrat fällt dann in einer Ausbeute von ca. 95 % der Theorie aus und ist völlig rein, wenn man dasselbe auf Tontellern rasch trocknet; es schmilzt unter Zersetzung bei ca. 108°.

In die Lösung von 10 g dieses Hydroxylamino-imidoäthersalzes in 30 ccm Wasser wird bei 0° Chlor eingeleitet, bis die sich anfangs prächtig blau färbende Lösung unter Abscheidung weißer Kristalle sich nahezu entfärbt hat. Der so entstehende Nitroso-isobuttersäure-äthylester schmilzt bei 89° zu einem blauen Öl. Ausbeute quantitativ.

V. Aliphatische Nitrosamine vgl. S. 725.

[1]) O. Piloty und B. Graf Schwerin, B. 34, 1863 (1901).

[2]) W. v. Miller und Plöchl, B. 25, 2070 (1892).

## 2. Erkennung und Eliminierung der Nitrosogruppe in aliphatischen Verbindungen.

*1. Polymerie.* Wahre Nitrosoverbindungen können in zwei Modifikationen existieren: in einer farblosen, häufig festen, bimolekularen und einer blauen, häufig flüssigen, monomolekularen.

Die typischen Nitrosoverbindungen sind monomolekulare Flüssigkeiten oder kristallisierte Körper von tiefblauer Farbe, großer Flüchtigkeit und charakteristischem, meist stechendem Geruch; farblos kristallisierende bimolekulare Nitrosokörper schmelzen zu blauen Ölen und lösen sich unter geeigneten Umständen mit blauer Farbe.

Diese Polymerieerscheinung ist insbesondere von Piloty[1]) und von J. Schmidt[2]) an verschiedenen Beispielen dieser Körperklasse näher studiert worden.

So polymerisiert sich die monomolekulare Modifikation des Trimethyläthylennitrosits, eine tiefblaue Flüssigkeit (Darstellung S. 711) langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und geht in eine feste, weiße Verbindung, die dimolekulare Modifikation des Trimethyläthylennitrosits, über.

Letztere Verbindung dissoziiert wieder in die erstere, wenn sie in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt wird, d. h. im Schmelzfluß und in Lösungen. Beide Verbindungen lagern sich also wechselseitig ineinander um, entsprechend dem Symbol:

$$\underset{\text{Trimethyläthylennitrosit, blaue Flüssigkeit}}{2\,C_5H_{10}N_2O_3} \rightleftarrows \underset{\text{Bis-Trimethyläthylennitrosit, weiße Kristalle}}{(C_5H_{10}N_2O_3)_2}$$

Ähnliche Erscheinungen von Polymerie treten beim Trimethyläthylennitrosat, -Nitrosochlorid, -Nitrosobromid sowie beim Limonennitrosochlorid und Pinolnitrosochlorid[3]) auf.

Die festen Pseudonitrole verhalten sich bezüglich ihrer Molekulargröße ähnlich den anderen wahren Nitrosoverbindungen. Sie bilden weiße bimolekulare Substanzen, die zu blauen, monomolekularen Flüssigkeiten schmelzen und sich in der Wärme mit blauer Farbe lösen.

Die aliphatischen Nitrosokarbonsäureester[4]) sind in monomolekularem Zustande blaue bis blaugrüne Flüssigkeiten von stechendem Geruch.

An den verschieden alkylierten Nitrosoessigestern zeigt sich, daß die Nuance des Blau mit zunehmender Größe des Alkylrestes an Tiefe zunimmt. Der Methyl-nitroso-essigester ist am hellsten blau, der Äthyl-nitroso-essigester dunkler blau und der Butyl-nitroso-essigester am dunkelsten blau.

Auch der Beständigkeitsgrad der Verbindungen scheint mit der Größe des Alkylrestes in Beziehung zu stehen. Der Methyl-nitroso-essigester ist als blaues Öl nicht so lange haltbar wie der Äthyl-, und dieser wieder nicht so lange wie der Butyl-nitroso-essigester.

Bei allen diesen Nitroso-karbonsäureestern tritt schließlich bei längerem

---

[1]) Piloty, B. 31, 220, 456 (1898); 34, 1867 (1901); 35, 3114, 3116 (1902).
[2]) J. Schmidt, B. 35, 2323, 2336, 3727 (1902).
[3]) Wallach, A. 306, 279 (1899).
[4]) J. Schmidt und Widmann, B. 42, 1886 (1909).

Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung zufolge Polymerisation ein, ohne daß das Öl dabei fest wird. Hier liegen also Beispiele dafür vor, daß nicht nur die monomolekularen blauen, sondern auch die bimolekularen, farblosen Modifikationen von Nitrosoverbindungen flüssig sein können.

Über die Erkennung aromatischer Nitrosokohlenwasserstoffe s. S. 722 f.

*2. Desmotropie bei aliphatischen Nitrosoverbindungen.* Wenn aliphatische Nitrosoverbindungen die Gruppe :CH·NO enthalten, so zeigen sie, wie zuerst von J. Schmidt[1]) und später von Piloty und Steinbock[2]) festgestellt wurde, eine Desmotropieerscheinung, welche durch die Formeln

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ N:O \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot OH$$

zum Ausdruck kommt.

So wird z. B. das blaue, monomolekulare Trimethyläthylennitrosit beim Behandeln mit Alkalien umgelagert in ein Oxim, das „Trimethyläthylen-isonitrosit", welches nicht wieder in das Nitrosit zurückverwandelt werden kann:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ O:N\cdot O \end{matrix}\!\!>\!C - C\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ N:O \end{matrix} \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ O:N\cdot O \end{matrix}\!\!>\!C - C\!\!\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOH \end{matrix}$$

**Isomerisation des Trimethylnitrosits zum Trimethyläthylen-isonitrosit.** Die Isomerisation erfolgt unter dem Einfluß verdünnter Alkalien, verläuft aber nicht glatt. Vielmehr wird ein Teil des Nitrosits gespalten. 15 g des flüssigen, blauen Trimethyläthylennitrosits werden mit 200 ccm Normalkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur kräftig durchgeschüttelt. In dem Maße, wie das Nitrosit umgelagert wird, löst es sich in der Kalilauge mit rötlichgelber Farbe auf, so daß es nach 10—20 Minuten langem Schütteln völlig in Lösung gegangen ist. In der rötlichgelben Lösung sind geringe Mengen eines farblosen Öles suspendiert, das durch Ausäthern entfernt wird. Hierauf neutralisiert man die mit feingestoßenem Eis versetzte, alkalische Flüssigkeit mit 200 ccm Normalschwefelsäure und sammelt das sich abscheidende Öl, das manchmal schwach grün gefärbt ist, durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther. Die ätherische Lösung wird über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und bei mäßiger Wasserbadtemperatur eingedunstet. Das zurückbleibende gelbe Öl (10 g) wird im Vakuumexsikkator von den letzten Mengen Äther befreit, wobei es teilweise zu derben Kristallen (3—4 g) erstarrt. Kristalle und Öl werden durch Absaugen getrennt und erstere aus viel niedrigsiedendem Ligroin umkristallisiert. Man erhält so das Trimethyläthylenisonitrosit in weißen Blättchen, die häufig zu moosartigen Aggregaten vereinigt sind und die bei 125—126° unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

Andere Nitrosoverbindungen wie Trimethyläthylennitrosochlorid und -bromid werden durch längeres Erwärmen auf die Schmelztemperatur oder beim Behandeln derselben mit Lösungsmitteln umgelagert in die desmotrope Form, das Chlor- bez. Bromisopropylmethylketoxim.

**Isomerisation des Trimethyläthylennitrosobromids zum Trimethyläthylen-isonitrosobromid (Brom-isopropylmethylketoxim).**

1. Isomerisation im Schmelzfluß.

Je 2 g vollkommen reines, trockenes Bis-Trimethyläthylennitrosobromid werden in möglichst dünnwandigem, engem Reagenzglas über freier Flamme rasch erhitzt, bis die Substanz eben beginnt zur blauen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen. Unter energischem Durchrühren der blauen, halbfesten Masse mit einem dünnen, zugespitzten Glasstabe wird

---

[1]) J. Schmidt, B. 35, 2325 (1902).
[2]) Piloty und Steinbock, B. 35, 3104 (1902).

das Reagenzglas in ein genau 48° warmes Wasserbad gebracht. Die blaugrüne, sirupartige Schmelze verliert allmählich ihre Farbe und nimmt gleichzeitig an Konsistenz zu, so daß sie sich schließlich nach ca. zehn Minuten in eine gelblichweiße, feste Masse verwandelt hat. Die Umwandlung ist hierauf beendigt. Die gelblich-weiße Masse kristallisiert man mehrere Male um durch Auflösen in möglichst wenig warmem Ligroin (Siedep. 50—70°) und Abkühlen dieser Lösung in Eis-Kochsalzmischung. Die Kristalle werden mit gekühltem Ligroin gewaschen und rasch in den Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gebracht.

2. Isomerisation in Lösung.

10 g reines Bis-Trimethyläthylennitrosobromid werden in 50 ccm völlig wasserfreiem Äther gelöst. Die Lösung wird so lange in mäßig warmem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, bis sie die blaugrüne Farbe eingebüßt hat und hellgelb geworden ist. Es dauert dies etwa 30 Minuten. Die Hauptmenge des Äthers wird alsdann unter sorgfältiger Vermeidung von Überhitzung im ca. 50° warmen Wasserbade und der Rest desselben im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das Oxim hinterbleibt in großen, tafelförmigen Kristallen, die sehr rein sind und bei 78° zur farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Noch leichter wie die eben beschriebenen Umlagerungen verläuft die

**Isomerisation des Monochlornitrosoäthans zum Acet-hydroximsäurechlorid,** $CH_3 \cdot C(Cl)H \cdot NO \rightarrow CH_3 \cdot C(Cl):NOH$. 10 g Monochlornitrosoäthan werden in Äther gelöst und die Lösung bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen. Nach etwa zwölf Stunden ist die anfangs tiefblaue Flüssigkeit farblos geworden und die Umlagerung in das Hydroximsäurechlorid hat sich dann quantitativ vollzogen. Die ätherische Lösung wird mit Chlorkalzium getrocknet und nach dem Filtrieren im Vakuum zuerst bei niedriger, zum Schluß bei höherer Temperatur (35—40°) bis zur völligen Vertreibung des Äthers eingedampft. In eine gute Kältemischung gebracht, erstarrt die dickflüssige, sirupöse Masse nach einiger Zeit vollständig zu einem festen, rein weißen Kristallkuchen von Acet-hydroximsäurechlorid. Erstarrungspunkt — 3°; in Wasser schwer, in Alkohol, Äther usw. leicht löslich; sehr leicht zersetzlich unter Salzsäureentwicklung. Mit Eisenchlorid tritt die für Hydroximsäuren charakteristische kirschrote Farbe ein. Durch Einwirkung von Chlor entsteht Dichlornitrosoäthan.

*3. Oxydation und Reduktion. Durch Oxydation unter geeigneten Bedingungen gehen die Nitrosoverbindungen in die entsprechenden Nitrokörper über, durch Reduktion liefern sie als Endprodukte die entsprechenden Amidoverbindungen.*

$$\underset{\text{Nitro-bernsteinsäure-diäthylester}}{\begin{matrix} O_2N \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}} \xleftarrow{\text{Oxydation}} \underset{\text{Nitroso-bernsteinsäure-diäthylester}}{\begin{matrix} ON \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}} \xrightarrow{\text{Reduktion}} \underset{\text{Amido-bernsteinsäure-diäthylester}}{\begin{matrix} H_2N \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}}$$

**Oxydation des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters zu Nitro-bernsteinsäureester**[1]. Die Oxydation verläuft am glattesten bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd. 10 g des öligen, frisch bereiteten Nitrosobernsteinsäureesters werden mit der zur Oxydation berechneten Menge 10 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung mit fließendem Wasser und lebhaftem Durchschütteln allmählich versetzt. Am besten ist es, das Mercksche Perhydrol zu verwenden, das 30 Gewichtsprozente $H_2O_2$ enthält. Man wiegt von ihm 6 g ab und verdünnt sie mit Wasser auf das Dreifache. Beim Zufügen der Wasserstoffsuperoxydlösung verwandelt sich der blaue Nitrosokörper fast augenblicklich in die gelbe Nitroverbindung. Man sammelt diese durch Ausschütteln der Reaktionsflüssigkeit mit Äther, trocknet die Ätherlösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat und dunstet schließlich den Äther im Vakuum ab. Die Nitroverbindung hinterbleibt als gelbes, dickflüssiges Öl von eigentümlich scharfem, stechendem Geruch.

**Reduktion des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters zu Amido-bernsteinsäurediäthylester (Asparaginsäure-ester)**[1]. Man führt die Reduktion zweckmäßig mit Zinkstaub und Essigsäure durch und verfährt folgendermaßen: 10 g Nitrosobernsteinsäureester werden in 60 ccm verdünnter Essigsäure 1 : 1 gelöst. In die Lösung werden allmählich 30 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Anfangs erwärmt sich die Flüssigkeit sehr stark,

[1] J. Schmidt und Widmann, B. 42, 497 (1909).

und man tut gut, mit fließendem Wasser zu kühlen. Die blaue Farbe der Nitrosoverbindung schlägt rasch in gelb um. Nachdem aller Zinkstaub eingetragen ist, wird, um die Reaktion sicher zu Ende zu führen, die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf filtriert man vom überschüssigen Zinkstaub ab, wäscht letzteren wiederholt mit verdünnter Essigsäure aus und fällt aus dem essigsauren Filtrate das Zink mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzink wird im Vakuum eingedampft, bis ein öliger, brauner Rückstand hinterbleibt. Man trägt dafür Sorge, daß die Temperatur beim Eindampfen 50° nicht übersteigt. Aus dem schließlich hinterbleibenden essigsauren Salze wird der Asparaginsäureester durch Zufügen von Natriumbikarbonatlösung in Freiheit gesetzt. Man nimmt den freien Ester in Äther auf, trocknet die Ätherlösung über Natriumsulfat und destilliert nach Abdampfen des Äthers den Rückstand im Vakuum. Der Asparaginsäureester geht hierbei unter einem Druck von 10 mm bei 126—127°, unter einem Druck von 25 mm bei 150—152° über.

*4. Die Liebermannsche Reaktion auf Nitrosoverbindungen*[1], welche ursprünglich nur zur Charakterisierung der Nitrosamine und der aromatischen Nitrosoverbindungen benutzt wurde, leistet auch bei der Charakteristik aliphatischer Nitrosoverbindungen wertvolle Dienste. Sie besteht darin, daß man ein Pröbchen der Substanz mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt und mit Kali- oder Natronlauge übersättigt, wobei intensiv blaue bis violette Färbungen auftreten.

Die Farbstoffe, die sich bei dieser Reaktion bilden, gehören zu den Indophenolen[2].

### 3. Quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe.

Vgl. S. 743.

## B. Aromatische Nitrosokörper.

## I. Aromatische Nitrosokohlenwasserstoffe.

### 1. Einführung der Nitrosogruppe.

Darstellungsmethoden.

*1. Mononitrosoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe werden ähnlich wie die der aliphatischen Kohlenwasserstoffe (S. 706) allgemein erhalten durch Einwirkung von Oxydationsmitteln bestimmter Art (Sulfomonopersäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte) auf die entsprechenden Amidoverbindungen*[3].

$$Ar \cdot NH_2 \rightarrow Ar \cdot NH \cdot OH \rightarrow Ar \cdot NO$$

Über Darstellung von Nitrosobenzol s. 2. Bd. 106.

2. Der typische Vertreter der aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe, das Nitrosobenzol, ist in Lösung zuerst von A. Baeyer durch Einwirkung von Nitrosylbromid auf Quecksilberdiphenyl erhalten worden[4]. *E. Bamberger konnte zeigen, daß einige aromatische Kohlenwasserstoffe, wenn man sie in*

---

[1]) Liebermann, B. 3, 457 (1870); 7, 247, 287, 806, 1098 (1874).

[2]) Decker und Solonina, B. 35, 3217 (1902).

[3]) Bamberger und seine Schüler, B. 31, 1522 (1898); 32, 342, 1675 (1899); 36, 685, 701, 710 (1903).

[4]) A. Baeyer, B. 7, 1638 (1874).

*Gestalt ihrer reaktionsfähigen Metall-, insbesondere ihrer Quecksilberderivate, mit Stickoxyden umsetzt, direkt nitrosiert und diazotiert werden*[1]).

$$\underset{\text{Quecksilberdiphenyl}}{Hg(C_6H_5)_2} + \underset{\text{Stickstofftrioxyd}}{2(N_2O_3)} = \underset{\text{Quecksilberphenylnitrat}}{HgC_6H_5 \cdot NO_3} + \underset{\text{Benzoldiazoniumnitrat}}{C_6H_5N_2NO_3}$$

$$Hg(C_6H_5)_2 + N_2O_4 = HgC_6H_5 \cdot NO_3 + \underset{\text{Nitrosobenzol}}{C_6H_5 \cdot NO}$$

**Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Merkuriphenyl.** Salpetrigsäureanhydrid — aus 1 Mol. Salpetersäure (50 %) und 3 Mol. arseniger Säure entwickelt — wird bei — 20° in einer mit Hähnen versehenen gläsernen Birne verdichtet, nachdem es zunächst eine mit Arsenik gefüllte, etwa 40° warme Flasche, dann drei mit Kalziumnitrat beschickte Trockentürme passiert hat. Das so erhaltene blaue Stickstoffsesquioxyd wird bis zur Entfärbung mit Sauerstoffgas behandelt und durch Einstellen in Wasser von 25° unter Durchleiten eines Sauerstoffstromes in ein trockenes, in einer Kältemischung befindliches Kondensationsgefäß hinüberdestilliert. Die ersten Fraktionen werden nicht benützt.

2,08 g dieser fast farblosen Untersalpetersäure, gelöst in 50 g Chloroform, gibt man unter Eiskühlung zu einer Lösung von 8 g Quecksilberphenyl in 120 g Chloroform. Fast momentan fällt ein glänzender, aus weißen Blättchen bestehender und sich rasch vermehrender Niederschlag aus, während die Flüssigkeit durch das gleichzeitig entstehende Nitrosobenzol eine leuchtend grüne Färbung annimmt. Nach zehnstündigem Stehen bei 0° wird Eiswasser hinzugefügt — dadurch wird die Fällung noch vermehrt — und das Unlösliche abgesaugt; es besteht aus reinem Merkuriphenylnitrat und wiegt nahezu 7 g. Zur Isolierung des Nitrosobenzols wird die mit Chlorkalzium getrocknete Chloroformlösung größtenteils mit Kolonne abdestilliert, von geringen Kristallflittern des Merkuriphenylnitrat, die sich beim Erkalten ausscheiden, filtriert und durch einen Luftstrom vom Rest des Lösungsmittels befreit. Man erhält so etwa 1 g Nitrosobenzol in annähernd reinem Zustand.

*3. Nach B. Oddo*[2]) *erhält man Nitrosobenzol in guter Ausbeute bei Einwirkung von Nitrosylbromid auf Phenylmagnesiumbromid.*

$$C_6H_5MgBr + NOCl = MgBrCl + C_6H_5NO.$$

**Darstellung von Nitrosobenzol.** Eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid wird in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen bereitet, durch dessen eine Öffnung ein aufsteigender Kühler, durch dessen andere Öffnung ein rechtwinklig gebogenes Rohr geht, dessen unteres Ende in die ätherische Lösung der Organometallverbindung eintaucht. Durch dieses Rohr läßt man dampfförmiges Nitrosylchlorid (s. u.) eintreten, das man aus der Toluollösung durch Erhitzen der Flasche mit warmem Wasser erhält. Man gewinnt so neben etwas Diphenyl in einer Ausbeute bis zu 56 % Nitrosobenzol.

***Darstellung von Nitrosylchlorid.*** *Das Nitrosylchlorid, welches bei 0° und Gegenwart von Tierkohle durch direkte Vereinigung von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Chlor entsteht, wird am leichtesten rein erhalten durch Destillation eines Gemenges aus Nitrosulfonsäure (zu erhalten durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit roter, rauchender Salpetersäure) und Chlornatrium in einer mit Vorlage versehenen Retorte und Verdichtung der Dämpfe durch eine Kältemischung:*

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NO_2\end{matrix} + NaCl = NOCl + NaHSO_4$$

*Es ist ein gelbes, zu einer gelbroten, bei + 2° siedenden Flüssigkeit kondensierbares Gas.*

*4. Para-Dinitrosoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe entstehen durch Oxydation der p-Chinondioxime in alkalischer Lösung mit Ferrizyankalium*[4]), z. B.

$$\underset{\text{Toluchinondioxim}}{CH_3C_6H_3(NOH)_2} \rightarrow \underset{\text{p-Dinitrosotoluol}}{CH_3[^1]C_6H_3[^{2,5}](NO)_2}$$

---

[1]) Bamberger, B. 30, 506 (1897); 31, 1528 (1898).
[2]) B. Oddo, Ch. Z. 33, 623 (1909); Gaz. chim. ital. 39I, 659 (1909).
[3]) Mehne, B. 21, 734, 3319 (1888); Kehrmann, B. 31, 3315 (1898).
[4]) Francesconi und Bresciam, Gaz. chim. ital. 34, II 13 (1904).

**Darstellung von p-Dinitrosotoluol aus Toluchinondioxim.** Reines Toluchinondioxim löst man in verdünnter Natronlauge und fügt Ferrizyankaliumlösung hinzu. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der gut ausgewaschen und getrocknet wird. Das so gebildete Dinitrosotoluol besitzt einen erstickenden Geruch, der wegen seiner Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen besonders beim Kochen mit Wasser deutlich hervortritt und an unterchlorige Säure erinnert. Es ist etwas sublimierbar, zersetzlich und schmilzt bei ca. 144° unter schwacher Verpuffung.

*5. Ortho-Dinitrosoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe entstehen beim Erwärmen von o-Nitrodiazoimiden unter Stickstoffabspaltung*[1]):

$$C_6H_4\begin{cases}N_3\\NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4(NO)_2$$

o-Nitrodiazobenzolimid — o-Dinitrosobenzol

**Darstellung von o-Dinitrosobenzol aus o-Nitrodiazobenzolimid.** Das o-Nitrodiazobenzolimid kann gewonnen werden nach der Methode von E. Fischer durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazine oder besser nach Gries durch Behandlung der Diazobenzolperbromide mit Ammoniak in folgender Weise: Je 50 g o-Nitroanilin, die mit Salzsäure fein anzureiben sind, werden in eine Mischung von 150 ccm roher Salzsäure und 400 ccm Wasser eingetragen und nach dem Abkühlen durch Eisstücke mit der berechneten Menge Natriumnitrit — gelöst in wenig Wasser — diazotiert. Die bei Anwendung von reinem o-Nitranilin fast wasserhelle Diazolösung wird langsam in eine gekühlte, wäßrige Lösung von 100 g Brom und 85 g Bromkalium (reichlich 2 Mol. Brom) unter beständigem Umrühren eingegossen. Zuerst entsteht eine eigelbe Trübung; bald scheidet sich das Diazoperbromid als rotes, kristallinisches Pulver aus. Das abfiltrierte und mit Eiswasser gut ausgewaschene Perbromid wird zwecks Reinigung mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben in kleinen Mengen unter beständigem Umrühren in gut gekühltes wäßriges, ungefähr 10 prozentiges Ammoniak eingetragen und wieder abfiltriert. Die Temperatur soll während der Operation 0° nicht übersteigen. Die Flüssigkeit muß am Schlusse noch deutlich nach Ammoniak riechen.

Das so gewonnene o-Nitrodiazoimid wird in Mengen von höchstens 10 g im Wasserbade erhitzt. Man sorgt dafür, daß die Temperatur anfangs nicht über 90° steigt, da sonst die Reaktion zu heftig wird. Wenn kein Stickstoff sich mehr entwickelt, treibt man das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über und reinigt es durch Kristallisation aus Alkohol.

Das o-Dinitrosobenzol kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 72°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

*6. Meta-Dinitrosoderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden erhalten durch Reduktion von m-Dinitroderivaten zu den entsprechenden Hydroxylaminoverbindungen mittels Zinkstaub und Essigsäure bei sehr niedriger Temperatur und Oxydation der letzteren mit Eisenchlorid*[2]).

$$C_6H_4(NO_2)_2 \rightarrow C_6H_4(NH\cdot OH)_2 \rightarrow C_6H_4(NO)_2$$

**Darstellung von m-Dinitrosobenzol $C_6H_4(NO)_2$ aus m-Dinitrobenzol.** Zu einer Lösung von 5 g m-Dinitrobenzol in 50 ccm 96 prozentigem Alkohol fügt man 6 ccm Eisessig und dann, während die Temperatur unterhalb 0°[3]) durch Eis und Kochsalz gehalten wird, portionenweise 2 g Zinkstaub. Das Zink geht größtenteils in Lösung, und die Lösung nimmt eine braune Farbe an. Zu dem rohen Reaktionsprodukt fügt man 100 ccm Wasser und 200 ccm 10 prozentige Eisenchloridlösung. Diese Mischung wird sofort der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird in Portionen von je 10 ccm gesammelt. Aus den ersten zwei Portionen, welche eine smaragdgrüne Farbe besitzen, scheidet sich rasch ein gelbes Pulver ab, welches das m-Dinitrosobenzol vorstellt. Dasselbe schmilzt bei 146,5° zu einer grünen Flüssigkeit, die sich schnell unter Bräunung zersetzt.

---

[1]) Zincke und Schwarz, A. 307, 28 (1899).

[2]) Fr. Alway und Ross A. Gortner, B. 38, 1899 (1905).

[3]) Geht man mit der Temperatur höher, so entsteht in der Hauptsache m-Nitrosonitrobenzol.

Aus Eisessig sowie aus einer Mischung von Alkohol und Äther wird die Nitrosoverbindung in mikroskopischen Kristallen erhalten. Die Lösungen in Alkohol usw. besitzen eine grüne Farbe und färben sich allmählich braunrot (Zersetzung!).

*7. Das 1,2,3,4-Tetranitrosobenzol wird nach Nietzki und Geese aus dem Dichinolyltetroxim durch Oxydation mit Natriumhypochlorit erhalten*[1].

=NOH, =NOH, =NOH, =NOH (Tetroxim) ⟶ —NO, —NO, —NO, —NO (Tetranitrosobenzol)

Auch hier muß wohl, wie in den Dinitrosobenzolen, eine Sauerstoffbindung der benachbarten Nitrosogruppen angenommen werden.

**Darstellung von 1,2,3,4-Tetranitrosobenzol aus Dichinoyltetroxim.** Dichinoyltetroxim löst man in ziemlich konzentrierter Sodalösung und fügt unter Eiskühlung eine Lösung von Natriumhypochlorit hinzu. Es entsteht sofort ein fast farbloser, flockiger Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird.

Das entstandene Tetranitrosobenzol ist in Wasser und Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkohol, woraus es in farblosen, bei 93° schmelzenden Nadeln kristallisiert, welche bei hoher Temperatur schwach verpuffen.

Die Ausbeute ist sehr schlecht und beträgt nicht mehr als 20—25 %.

*8. Aromatische Nitroso-nitroverbindungen entstehen durch Reduktion von Dinitroverbindungen zu den entsprechenden Hydroxylaminderivaten mittels Zinkstaub und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur und folgender Oxydation der letzteren mittels Eisenchlorid*[2].

$$C_6H_4(NO_2)_2 \rightarrow C_6H_4(NHOH)_2 \rightarrow C_6H_4(NO)(NO_2)$$

**Darstellung von m-Nitroso-nitrobenzol aus m-Dinitrobenzol.** Zu einer Lösung von 5 g m-Dinitrobenzol in 50 ccm Alkohol fügt man 6 ccm Eisessig und dann, portionenweise, 3 g Zinkstaub. Die Lösung nimmt eine braune Farbe an, während das Zink in Lösung geht. Zu der braunen Lösung fügt man 75 ccm Wasser; hierbei scheiden sich weiße Kristalle aus. Die Mischung wird in 200 ccm 10 prozentiger Eisenchloridlösung eingegossen und das Ganze der Dampfdestillation unterworfen. Der erste Teil (75—80 ccm) des Destillates, welches eine smaragdgrüne Farbe besitzt, wird abgekühlt und mit Wasser versetzt. Der entstehende blaugrüne Niederschlag wird zweimal aus Alkohol umkristallisiert.

Der so erhaltene Körper bildet ein beinahe weißes oder ein blaugrünes Pulver vom Schmelzpunkt 85°. Die letzte Form wird durch mehrtägige Wirkung des Lichtes gelblichgrün gefärbt.

**Nitrosoterpen** $C_{10}H_{14}:N \cdot OH$ ist eine Isonitrosoverbindung.

## 2. Erkennung und Eliminierung der Nitrosogruppe.

1. Auch die aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe vermögen nach den Untersuchungen von Bamberger und Rising[3]) in verschiedenen Molekularzuständen aufzutreten. Die im starren Zustande farblosen Nitrosoaryle sind bimolekular, die überwiegende Mehrzahl derselben zeigt aber in Lösung das der einfachen Formel Ar · NO entsprechende Molekulargewicht und dementsprechend eine blaugrüne Farbe. (Vgl. S. 716.)

In den meisten Fällen lassen sich die molekularen Zustandsänderungen *(Polymerisation und Depolymerisation)* an der Hand kryoskopischer Beob-

---

[1]) Nietzki und Geese, B. 32, 505 (1899).
[2]) Fr. Alway, B. 36, 2530 (1903).
[3]) Bamberger und Rising, B. 34, 3877 (1901).

achtungen messend verfolgen. Während z. B. eine Lösung des Propylpseudonitrols in gekühltem Benzol oder Äthylenbromid anfangs farblos ist, bläut sie sich beim Stehen — schneller noch beim Erwärmen — zusehends, und man kann auf diese Weise leicht die Molekulardissoziation qualitativ beobachten. Quantitativ kann die Erscheinung verfolgt werden durch Kontrolle der bis zu einem bestimmten Punkt konstant zunehmenden Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen, z. B. einer Lösung in wasserfreier Blausäure.

Das Nitrosobenzol z. B. bildet farblose, sehr flüchtige Nadeln vom Schmelzpunkt 68°, ist geschmolzen oder in Lösung smaragdgrün und besitzt einen intensiven, charakteristischen Geruch. Die Abhängigkeit der Farbe des Nitrosobenzols von seinem Molekularzustand hat Brühl[1]) zuerst gelegentlich einer refraktometrischen Untersuchung vermutungsweise ausgesprochen. Bamberger und Rising haben dann die molekularen Zustandsänderungen der Nitrosoaryle an der Hand kryoskopischer Beobachtungen messend verfolgt [2]).

2. Durch Oxydation geben die Nitrosoverbindungen leicht Nitro-, durch Reduktion Amidokörper:

$$Ar \cdot NO_2 \longleftarrow Ar \cdot NO \longrightarrow Ar \cdot NH_2.$$

3. Mit aromatischen primären Aminen kondensieren sie sich häufig unter Wasseraustritt zu Azokörpern[3]), mit β-Phenylhydroxylaminen zu Azoxykörpern:

$$C_6H_5 \cdot NO + H_2N \cdot R = C_6H_5 \cdot N:N \cdot R + H_2O.$$

$$C_6H_5 \cdot NO + NH(OH) \cdot C_6H_5 = C_6H_5\underset{\diagdown O \diagup}{N — N} \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

4. Aus Nitrosoarylen und monoarylierten Hydrazinbasen erhält man statt der zu erwartenden Diazoamidoverbindungen Azohydroxyamide[3]) (Diazooxyamidoverbindungen) von der Struktur

$$Ar \cdot N:N \cdot \underset{OH}{N} \cdot Ar'.$$

Letztere sind wahrscheinlich als Dehydrogenisierungsprodukte primär entstehender Hydrazokörper zu betrachten, welche durch aldolartige Aneinanderlagerung des Nitrosoaryls und der Hydrazinbase erzeugt werden:

$$C_6H_5NO + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5 \cdot \underset{OH}{N} — \underset{H}{N} \cdot \underset{H}{N} \cdot C_6H_5)$$

$$\longrightarrow H_2 + \underset{\text{Phenylazohydroxyanilid}}{C_6H_5 \cdot N — N:N \cdot C_6H_5}.$$

5. Die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch-substituierte Hydrazine vom Typus $\begin{matrix}Ar\\R\end{matrix}\!\!>N \cdot NH_2$ führt in analoger Weise zu den Azoamidooxyden (Diazoamidooxyden)[4]).

[1]) Brühl, Zeitschr. phys. Chem. 26, 50 (1898).
[2]) Bamberger und Rising, B. 34, 3877 (1901).
[3]) Bamberger und Rising, B. 26, 484 (1893); 29, 102 (1896).
[4]) Bamberger und Stiegelmann, B. 32, 3554 (1899).

$$C_6H_5 \cdot NO + \underset{CH_3}{H_2N \cdot N} \cdot C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5 \cdot \underset{OH}{N} - \underset{H}{N} \cdot \underset{CH_3}{N} - C_6H_5)$$

$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot \overset{O}{N} : N \cdot \overset{CH_3}{N} \cdot C_6H_5 + H_2.$$

6. Durch Kondensation von Nitrosobenzolen mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung entstehen Antidiazotate[1]):

$$C_6H_5 \cdot NO + H_2NOH + KOH = C_6H_5N : N \cdot OK + 2\,H_2O.$$

**Kondensation des Nitrosobenzols mit Hydroxylamin.** Da das entstehende Antidiazotat sehr unbeständig ist, wird der Reaktionsmischung von vornherein Naphtol zugefügt, zu dem Zweck, das Reaktionsprodukt sogleich in die beständige Form eines Azofarbstoffes überzuführen.

0,5 g Nitrosobenzol werden mit 0,7 g $\alpha$-Naphtol in 30—35 g Alkohol gelöst, auf etwa $+3^0$ abgekühlt und mit einer gekühlten Lösung von Hydroxylamin vermischt, welche aus 0,4 g Chlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, und 0,25 g trockenem Natriumkarbonat, ebenfalls in 10 g Wasser gelöst, hergestellt wird. Die grüne Farbe der Nitrosobenzollösung schlägt im Verlauf weniger Augenblicke durch Braun in Rot um, und auf Zusatz von Eiswasser scheidet sich der Azofarbstoff in voluminösen, mit schwarzen Klümpchen durchsetzten, rotbraunen Flocken ab. Nachdem der stechende Nitrosobenzolgeruch nahezu verschwunden ist (nach etwa 15 Minuten) wird der Farbstoff abgesaugt und zweimal aus Benzol m-kristallisiert. Er erscheint dann in dunkel-violettbraunen, kantharidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 205—206° und ist identisch mit dem direkt aus Phenyldiazoniumchlorid und $\alpha$-Naphtol erhältlichen Phenylazo-$\alpha$-naphtol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

Die Synthese kann auch in folgender Weise ausgeführt werden. 2,4 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 10 g Wasser, werden mit einer Lösung von 6 g Kali in 20 g Wasser unter Zusatz von 30 g Eis vermischt und tropfenweise mit einer eiskalten Lösung von 3 g Nitrosobenzol in 75 g Alkohol versetzt; die Temperatur wird auf $+2$—$3^0$ gehalten. In der Flüssigkeit tritt hell-rotbraune Trübung und schwache Schaumbildung ein. Nachdem der Nitrosobenzolgeruch der bei $0^0$ sich selbst überlassenen Lösung innerhalb einer Viertelstunde fast ganz verschwunden ist, wird die Flüssigkeit häufig (fünfmal) ausgeäthert, durch einen Luftstrom von aufgenommenem Äther befreit und mit 1 g in etwas Lauge gelöstem $\beta$-Naphtol versetzt. Es tritt zunächst keine Farbstoffbildung ein — weil das zunächst entstehende Diazosalz nicht kuppelungsfähig ist. Darauf wird die Lösung unter Zusatz von Eisstücken mit Essigsäure angesäuert, eine Viertelstunde stehen gelassen und dann wieder alkalisiert. Auf diese Weise wird die Isomerisation des Diazosalzes vollzogen, wie man an den roten Farbstoffflocken erkennen kann. Nach zweimaliger Kristallisation aus kochendem Alkohol bilden sie hellrote Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133°, identisch mit dem auf üblichem Wege erhältlichen Phenylazo-$\beta$-naphtol.

7. Mit Diazomethan (vgl. 2. Bd. 340) liefern die Nitrosobenzole zunächst Additionsprodukte, welche unter Stickstoffabspaltung durch Vereinigung zweier Moleküle in Stickstoffäther des Glyoxims, z. B.

$$C_6H_5 \cdot N \underset{\diagdown O \diagup}{—} CH \cdot CH \underset{\diagdown O \diagup}{—} N \cdot C_6H_5$$

umgewandelt werden.

8. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden Nitrosobenzole polymerisiert zu p-Nitrosodiphenylhydroxylaminen[2]):

$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5 \cdot NO = C_6H_5 \cdot \overset{OH}{N} \cdot C_6H_4 \cdot NO.$$

[1]) Bamberger, B. 28, 1218 (1895).

[2]) Bamberger, Büsdorf und Sand, B. 31, 1513 (1898).

Die Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Nitrosobenzol ist also eine aldolartig polymerisierende und deutet, wie so manches andere, auf einen aldehydartigen Zug im Charakter des Nitrosobenzols.

**Nitrosobenzol und konzentrierte Schwefelsäure** wirken selbst bei 0° momentan aufeinander ein. Die rote Lösung, welche durch Vermischen beider entsteht, setzt auf Wasserzusatz das p-Nitroso-diphenyl-hydroxylamin als gelbe, kristallinische Substanz ab. Es kristallisiert in bronzeglänzenden Blättchen, welche bei 147—152° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

9. Stickoxyd wirkt auf Nitrosobenzole unter Bildung von Diazoniumnitraten[1].

$$C_6H_5 \cdot NO + 2\,NO = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3.$$

**Einwirkung von Stickoxyd auf Nitrosobenzol.** Ersteres wird — unter sorgfältigem Luftausschluß — bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 4 g Nitrosobenzol in 60 g Chloroform geleitet. Die Absorption, unterstützt durch energisches Schütteln, erfolgt auch bei lebhaftem Gasstrom unter fast momentaner Abscheidung eines weißen kristallinischen Niederschlags, welcher aus reinem Diazobenzolnitrat besteht. Das Absorptionsgefäß, in welches der Gasstrom eintritt, ist geschlossen und wird nur zeitweise kurz geöffnet, um etwaigem nicht in Reaktion getretenem Gas den Austritt zu ermöglichen. Sobald das Stickoxyd nicht mehr verschluckt wird, bringt man das reichlich ausgeschiedene Diazoniumsalz durch Zufließenlassen von luftfreiem Wasser unter Sauerstoffausschluß in Lösung und führt es in Phenylazo-$\beta$-Naphtol über.

## II. Aliphatische und aromatische Nitrosamine.

*Alle aliphatischen oder aromatischen sekundären Basen, exakter ausgedrückt alle basischen sekundären Amine oder Imide mit der Gruppe* $\begin{matrix} :C \\ :C \end{matrix}\!\!>\!N \cdot H$ *liefern bei der Behandlung mit salpetriger Säure durch Ersatz des Wasserstoffes der Imidgruppe Nitrosamine, z. B.*

$$(CH_3)_2NH \xrightarrow{NO\,.\,OH} (CH_3)_2N \cdot NO$$
Dimethylamin → Dimethyl-nitrosamin

$$(C_6H_5)_2NH \longrightarrow (C_6H_5)_2N \cdot NO$$
Diphenylamin → Diphenyl-nitrosamin

$$H_2C\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}NH \longrightarrow H_2C\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}N \cdot NO$$
Piperidin → Nitroso-piperidin

### a) Aliphatische Nitrosamine.

#### 1. Darstellung.

**Darstellung von Dimethylnitrosamin $(CH_3)_2N \cdot NO$ aus Dimethylamin $(CH_3)_2NH$ und salpetriger Säure.** 200 g salzsaures Dimethylamin werden in 100 g Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert; hierzu wird eine Lösung von 180 g Natriumnitrit in 200 g heißem Wasser gegeben und das Gemisch fast bis zur Trockne destilliert, wobei das Nitrosamin mit den Wasserdämpfen übergeht. Kleine Mengen der Base entziehen sich der Wirkung der salpetrigen Säure und finden sich im Destillat wieder; zur Entfernung derselben wiederholt man die Destillation nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Aus dem wäßrigen Destillat gewinnt man das Nitrosamin durch Zusatz von festem Kaliumkarbonat, wobei sich die Ver-

---

[1]) Bamberger, B. 30, 508 (1897).

bindung als gelbliches Öl abscheidet. Es wird nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat durch einmalige Destillation rein erhalten.

**Darstellung des Nitrosopiperidins $(CH_2)_5N \cdot NO$ aus Piperidin $(CH_2)_5NH$ und salpetriger Säure**[1]. 1 Teil Piperidin, mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, wird mit 3 Teilen verdünnter Schwefelsäure (30prozentig) neutralisiert und in die kalte saure Lösung allmählich eine konzentrierte Lösung von 2 Teilen Natriumnitrit unter beständigem Schütteln und Kühlen eingetragen. Das Nitrosamin scheidet sich dann als Ölschicht über der Salzlösung aus. Die Konzentration ist so gewählt, daß die Nitrosoverbindung durch das gebildete Sulfat vollständig ausgesalzen wird. Das Öl wird abgehoben, die Salzlösung mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung des Nitrosamins durch Schütteln mit wenig konzentriertem Kali von der gelösten salpetrigen Säure befreit. Beim Verdunsten des Äthers erhält man fast reines Nitrosopiperidin als schwachgelb gefärbtes Öl.

## 2. Erkennung der aliphatischen Nitrosamine.

1. Es sind neutrale, unzersetzt siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeiten von gewürzigem Geruch.

2. Sie regenerieren bei der Behandlung mit starken Reduktionsmitteln, auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure die sekundären Basen. Hingegen können sie ebenso wie die Nitrosoderivate der sekundären zyklischen Amine durch schwache Reduktionsmittel in Hydrazine (vgl. den Abschnitt über die Amidogruppe) umgewandelt werden.

$$(CH_3)_2N \cdot NO \longrightarrow (CH_3)_2N \cdot NH_2.$$

Auch Nitrosopiperidin, Nitrosomorpholin, Nitrosopipekolin können nach einer zuerst von E. Fischer angewandten Methode zu den entsprechenden Hydrazinen — Piperylhydrazin, Morpholylhydrazin, Pipekolylhydrazin — reduziert werden[2]. Als Nebenprodukte treten dabei auch die entsprechenden Tetrazone auf.

$$O\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop H_2C \cdot CH_2}\rangle N \cdot NO \;\nearrow\; O\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop H_2C \cdot CH_2}\rangle N \cdot N : N \cdot N\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop H_2C \cdot CH_2}\rangle O$$

Nitrosomorpholin — Dimorpholyltetrazon

$$O\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop H_2C \cdot CH_2}\rangle N \cdot NO \;\searrow\; O\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop H_2C \cdot CH_2}\rangle N \cdot NH_2$$

Morpholylhydrazin

**Darstellung von Morpholylhydrazin $O:(CH_2)_4N \cdot NH_2$ aus Nitrosomorpholin $O:(CH_2)_4N \cdot NO$.** In ein Gemisch von 16,5 g Nitrosomorpholin mit der zehnfachen Menge Wasser und 75 g Zinkstaub werden unter kräftigem Umschütteln und guter Kühlung mit Eiswasser 75 g 50prozentige Essigsäure allmählich eingetragen. Sobald der Geruch des Nitrosomorpholins verschwunden ist (nach zirka vier Stunden), wird das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann heiß von unverbrauchtem Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat mit Alkali übersättigt. Aus der alkalischen Lösung destilliert man durch Erhitzen in einem kupfernen Gefäß die Hydrazinbase ab. Das Destillat wird mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei eine Rotfärbung und schwache Gasentwicklung zu beobachten ist. Diese Erscheinungen sind auf die Zerlegung des als Nebenprodukt gebildeten Dimorpholyltetrazons zurückzuführen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung hinterbleibt das Chlorhydrat des Morpholylhydrazins als roter Rückstand, welcher durch zweimaliges

---

[1] L. Knorr, A. 221, 298 (1883).

[2] Man vgl. L. Knorr, A. 221, 300 (1883); L. Knorr und Browndson, B. 35, 4474 (1902); Balicki, ebenda 2780; B. Ahrens, Ztschr. f. Elektroch. 2, 577 (1896); Chem. Zeitschr. 2, 414 (1903).

Umkristallisieren aus Alkohol (96 prozentig) gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie. Konzentrierte Natronlauge (2 : 1) scheidet aus dem Salz das Morpholylhydrazin als Öl ab, welches abgehoben, über frisch geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und schließlich mehrmals über wasserfreiem Bariumoxyd destilliert wird. Man erhält so das Morpholylhydrazin als farbloses Öl vom Siedepunkt 168°.

3. Alle aliphatischen Nitrosamine geben die Liebermannsche Nitrosoreaktion (S. 719).

4. Über die Anwendung der Nitrosamine zur Erkennung und Abscheidung aromatischer Amine vgl. unter Amidogruppe.

### b) Aromatische Nitrosamine (Phenylnitrosamine).

1. Sie werden, wie S. 725 erwähnt, auf dieselbe Weise wie die aliphatischen Nitrosamine aus den Chlorhydraten sekundärer aromatischer Basen durch Kaliumnitrit erhalten. Diese Reaktion eignet sich zur *Unterscheidung und Trennung der sekundären von den primären und tertiären aromatischen Basen.* (Vgl. unter Aminogruppe.)

**Darstellung von Methylphenylnitrosamin $C_6H_5N(CH_3)NO$ aus Monomethylanilin $C_6H_5N(CH_3)H$ und salpetriger Säure**[1]. 15,0 g Monomethylanilin werden in verdünnter Salzäure (30 g Salzsäure spez. Gew. 1,19 und 200 g Wasser) gelöst. Zu der salzsauren Methylanilinlösung läßt man aus einem Tropftrichter unter fortwährender Eiskühlung so lange von einer ungefähr doppelt normalen Natriumnitritlösung zufließen, bis ein Tropfen der Lösung mit Jodkaliumstärkepapier eine deutliche Blaufärbung gibt, die nach zwei Minuten langem Stehen nicht wieder verschwindet. Das Nitrosamin scheidet sich in Form eines gelblichen Öles ab und wird aus der wäßrigen Flüssigkeit durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther und Abdunsten des Äthers in quantitativer Ausbeute isoliert. Schmp. 12—15°.

2. Bei längerer Einwirkung von Salpetrigsäuregas gehen die sekundären Amine der Benzolreihe in Nitro- oder Dinitroverbindungen über. Die einkernigen heterozyklischen sekundären Amine, wie das Piperidin, liefern keine Nitroverbindungen, und von den mehrkernigen nur die, welche einen Benzolkern enthalten und ausgesprochene Basen sind, also den stickstoffhaltigen Ring vollständig hydriert enthalten; nicht also das Methylindol, wohl aber sehr leicht das Hydromethylindol. Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen diesen Aminen und den sekundären Basen der Benzolreihe: während erstere oft schon nach Verlauf weniger Minuten in die gut kristallisierenden Nitronitrosoverbindungen übergehen, müssen letztere oft stundenlang mit salpetriger Säure behandelt werden, bis das eintritt. Bei diesen ist die Art und Stellung der sonst noch im System vorhandenen Gruppen von großem Einfluß[2]. Der Vorgang bei dieser gleichzeitig nitrosierenden und nitrierenden Wirkung der gasförmigen salpetrigen Säure ist vielleicht folgender:

$$C_6H_5 \cdot N\langle^{H}_{R} + N_2O_4 = C_6H_5 \cdot N\langle^{NO}_{R} + HNO_3$$

$$C_6H_5 \cdot N\langle^{NO}_{R} + HNO_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot N\langle^{NO}_{R} + H_2O$$

Bei denjenigen sekundären Aminen, welche im Benzolkern keinen Substituenten enthalten, entstehen in glatter Weise Paranitrophenyl-alkyl-nitrosamine; ist die Parastellung besetzt, so tritt die Nitrogruppe in Orthostellung zum Stickstoff.

---

[1]) Hepp, B. 10, 329 (1877); Fischer, A. 190, 151.

[2]) R. Stoermer, B. 31, 2523 (1898).

3. Die Abspaltung der Nitrosogruppe aus den Nitronitrosaminen läßt sich in allen Fällen mit rauchender Salzsäure erzielen. Bei einzelnen, in der Orthostellung zum Stickstoff nitrierten, ringförmigen Basen läßt sich die Nitrosogruppe vom Stickstoff schon beim Kochen mit Alkohol in sehr glatter Weise ablösen.

**Darstellung von p-Nitro-nitrosomethylanilin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N\langle{}^{NO}_{CH_3}$ durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf Methylanilin.** Man leitet in die wäßrige Suspension von 25 g Monomethylanilin unter starker Kühlung einen lebhaften Strom von salpetriger Säure, aus Arsenik und roher Salpetersäure entwickelt. Das in kurzer Zeit in das Nitrosamin übergehende Öl beginnt nach etwa zwei Stunden zu erstarren. Die Masse wird auf Ton gestrichen und aus viel heißem Alkohol umkristallisiert. So erhält man schwach gelbliche Rhomboeder vom Schmelzpunkt 100—101°.

Kochen des p-Nitro-nitrosomethylanilins mit rauchender Salzsäure führt zum p-Nitromethylanilin $C_6H_4\overset{1}{NO_2}\overset{4}{NH}(CH_3)$ vom Schmelzpunkt 152°.

Erhitzt man 1 g Nitronitrosamin mit 1,66 g 13,9 prozentiger Salpetersäure ($^2/_3$ Mol. Gew.) unter häufigem Umschütteln sieben Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man unter Entweichen von Stickoxyden 0,96 g Dinitromethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2NH(CH_3)$, was einer Ausbeute von 88,2 % der Theorie entspricht. Kocht man unter genau denselben Bedingungen 1 g p-Nitromethylanilin mit der entsprechenden Menge derselben Salpetersäure, so findet die Bildung des Dinitrokörpers nicht statt.

**Darstellung von o-Nitronitroso-tetrahydro-p-toluchinolin** (I) **aus Tetrahydro-p-toluchinolin** (II).

I: $H_3C$-Benzolring mit Ring aus $CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, NH ⟶ II: $H_3C$-Benzolring mit $NO_2$ und Ring aus $CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, $N \cdot NO$

Leitet man in die alkoholische Lösung von Tetrahydro-p-toluchinolin, das nach Bamberger und Wulz[1]) leicht rein zu erhalten ist, salpetrige Säure, so fällt nach einer halben Stunde die Nitronitrosoverbindung in gelben Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 122° schmelzen.

4. In alkoholischer und ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, gehen die Phenylnitrosamine in p-Nitrosoaniline über[2]).

$$\text{I}\quad C_6H_5 \cdot N\langle{}^{CH_3}_{NO} \longrightarrow \text{II}\quad NO[4]C_6H_4[1]NHCH_3$$

Methylphenylnitrosamin — p-Nitrosomonomethylanilin

**Darstellung von p-Nitrosomonomethylanilin.** Das Methylphenylnitrosamin (I) wird in 2 Gewichtsteilen Äther gelöst, darauf mit 4 Gewichtsteilen von mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigtem, absolutem Alkolkol vermengt. Die Lösung färbt sich fast momentan dunkelorange. Nach einigem Stehen tritt eine lebhafte Reaktion unter Erwärmung ein, und es scheiden sich kleine gelbe Nadeln ab, die sich rasch vermehren, so daß nach einigen Stunden die Masse zu einem Brei von Kristallen erstarrt ist. Man saugt ab, wäscht mit Ätheralkohol aus und erhält nach dem Trocknen eine, dem angewendeten Nitrosamin ungefähr gleiche Gewichtsmenge von salzsaurem p-Nitrosomethylanilin (II). Wegen seiner geringen Haltbarkeit verwandelt man das Salz zweckmäßig in die freie Base, welche beständig ist. Diese scheidet sich in gelbgrünen Blättern ab, wenn man die mäßig konzentrierte Lösung des Salzes in Wasser mit Natriumkarbonat oder mit Ammoniak versetzt. Sie kristallisiert aus Benzol in großen Blättern von blauem Schimmer und schmilzt bei 118°. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird das p-Nitrosomonomethylanilin gespalten in p-Nitrosophenol und Monomethylanilin.

$$(NO)C_6H_4NHCH_3 + H_2O = C_6H_4(NO)(OH) + NH_2(CH_3).$$

[1]) Bamberger und Wulz, B. 24, 2067 (1891).
[2]) O. Fischer und E. Hepp, B. 19, 2991 (1886).

5. Durch Reduktion bilden die Phenylnitrosamine Hydrazine oder spalten sich in Ammoniak und die ursprünglichen sekundären Basen. Sie sind mit Wasserdampf flüchtiger, zersetzen sich aber meist bei trockner Destillation.

6. Kondensation von Nitrosoverbindungen aromatischer Amine mit Methylenderivaten[1]).

Paranitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine geben mit Methylenverbindungen von saurem Charakter (z. B. Benzylzyanid, p-Nitrobenzylzyanid) Azomethinverbindungen entsprechend folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{(CH_3)_2N-C_6H_4-NO} + \underset{\text{Benzylzyanid}}{H_2C(CN)-C_6H_5} =$$

$$\underset{\text{4-Dimethylamidophenyl-}\mu\text{-zyan-azomethinphenyl}}{(CH_3)_2N-C_6H_4-N:C(CN)-C_6H_5} + H_2O.$$

Diese Kondensation kann entweder durch Verschmelzen oder mit Hilfe alkalischer Kondensationsmittel bewirkt werden. An Stelle des freien Alkalis lassen sich auch alkalisch reagierende Salze (Soda, Trinatriumphosphat, Zyankalium) verwenden.

Die Reaktion ist, wie F. Sachs und seine Mitarbeiter dargetan haben, einer großen Ausdehnung fähig. Fast alle Methylenverbindungen treten in der gleichen Weise in Reaktion, und zwar um so leichter, je saurer die Wasserstoffatome durch benachbarte negative Radikale geworden sind. Man erhält so Azomethinverbindungen aus den verschiedensten Methylenverbindungen, z. B. aus Benzylzyanid, p-Nitrobenzylzyanid, Malonitril, Zyanessigester, Acetessigester, Desoxybenzoin, Phlorogluzin, Nitroäthan, Diamidodiphenylmethansulfon und dessen Tetramethylderivat. Auch solche Methylenverbindungen lassen sich durch Kondensation verwenden, deren Methylengruppe der Säureamidgruppe ($CO \cdot NH_2$), der Aldehydgruppe oder den Gruppen $C:C$ und $C:N$ benachbart ist. Z. B.: Phenylmethylpyrazolon, Zyanacetamid, Phenylacetaldehyd, Glutakonsäureester, Nitrophenylacetamid.

Demnach kann man die Kondensation und die Spaltung der Kondensationsprodukte ganz allgemein wie folgt formulieren:

$$Alph_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO + R^1 \cdot CH_2 \cdot R^2 = Alph_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:C(R^1)(R^2) + H_2O,$$
$$Alph_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:C(R^1)(R^2) + H_2O = Alph_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + R^1 \cdot CO \cdot R^2.$$

Auch p-Nitrosophenol und Nitrosobenzol reagieren mit Methylenderivaten in analoger Weise. Doch bilden sich bei dieser Kondensation leicht Nebenprodukte in großer Zahl und Menge. Ferner reagieren wie die Methylenverbindungen auch Nitromethan und Nitrotoluole, welche im Benzolkern ein zweites negatives Radikal enthalten.

---

[1]) F. Sachs und Ehrlich, B. 32, 2341 (1899); F. Sachs, B. 33, 959 (1900); E. Sachs und Bry, B. 34, 118, 494 (1900); F. Sachs und Goldmann, B. 35, 3319 (1902); Sachs und Everding, B. 35, 1236 (1902); 36, 959 (1903); F. Sachs, D.R.P. Nr. 109486 vom 12. Febr. 1899; Nr. 116089 vom 13. April 1899; Nr. 117627 vom 13. April 1899; Nr. 121745 vom 30. Januar 1900; Nr. 121974 vom 9. Mai 1899; R. Pummerer u. M. Goettler, B. 42, 4269 (1909).

**Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit Benzylzyanid**[1]. 15 g Nitrosodimethylanilin werden in 100 ccm Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 11,7 g Benzylzyanid in der gleichen Menge Alkohol gegeben und dann in die siedende Lösung, nachdem man vom Feuer entfernt hat, 1 ccm 33 prozentige Natronlauge gegossen; da hierbei ein heftiges Aufkochen stattfindet, ist es ratsam, ein Gefäß von mindestens $^1/_2$ l anzuwenden. Man läßt darauf erkalten und filtriert die abgeschiedenen orangeroten Kristalle ab, die man noch ein- bis zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Das so erhaltene 4-Dimethylamidophenyl-$\mu$-zyan-azomethinphenyl bildet bläulich schimmernde, orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 90°. Ist in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, in Wasser unlöslich.

7. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Hydrazide der Zimt- und Krotonsäure erhält man nicht die erwarteten Azide, sondern es tritt dabei Ringschluß und Bildung von 1-Nitroso-5-phenyl-(bez. methyl-)3-pyrazolidon ein[2].

```
            N·NO
           /  1 \
   R·CH  5       2  NH
         |       |
   H2C   4 ----- 3  CO
```

**Darstellung von Zimtsäure-hydrazid $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$.** 100 g Zimtsäureester werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 60 g absolutem Alkohol und 30 g Hydrazinhydrat versetzt. Es tritt eine kaum merkbare Reaktion ein, nur färbt sich die klare Mischung vorübergehend gelb. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wird ein Teil des Alkohols abdestilliert. Aus dem dickflüssigen Reaktionsprodukt fallen nach dem Erkalten bei längerem Stehen weiße, filzige, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die beim Abkühlen im Kältegemisch sich rasch vermehren und den ganzen Inhalt des Kolbens durchsetzen. Die Kristallmasse wird abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man eine zweite und dritte Kristallisation, so daß die Ausbeute an Rohprodukt im Durchschnitt 48—50 g beträgt, entsprechend 52,1 bis 54,3 % der Theorie. Der Körper wird aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 101°.

**Darstellung von salzsaurem Zimtsäure-hydrazid $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$.** Eine Lösung von 20 g Zimtsäurehydrazid in 30 ccm heißem Alkohol wird durch Eiswasser schnell abgekühlt und, sobald die Ausscheidung des Hydrazids beginnt, etwa 75 ccm absolutalkoholischer Salzsäure hinzugefügt. Die klare Mischung trübt sich schon nach kurzer Zeit unter allmählicher Abscheidung kleiner Kristalle des gebildeten Chlorhydrates. Nach eintägigem Stehen des Kolbens in Eiswasser ist die Flüssigkeit von einem dicken Kristallbrei durchsetzt. Dieser wird abgesaugt und mit wenig alkoholischer Salzsäure gewaschen. 20 g Hydrazid liefern im Durchschnitt 22—23 g salzsaures Salz entsprechend einer Ausbeute von 89,7—93,8 % der Theorie.

**Darstellung von 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon.** (Formel siehe oben.) 5 g salzsaures Zimtsäurehydrazid werden in 50 ccm Wasser gelöst und in Eiswasser gekühlt; darauf läßt man tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 1,8 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zufließen. Auf Zusatz des ersten Tropfens der Nitritlösung entsteht eine Trübung, die aber sofort verschwindet. Erst nachdem etwa ein Drittel des Natriumnitrits zugegeben ist, beginnt die Abscheidung eines hellgelben Körpers. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 4,3—4,5 g Rohprodukt.

## Beziehungen zwischen primären Nitrosaminen und Diazoverbindungen.

a) Primäre Nitrosamine und Antidiazohydrate. Die Gruppe $N_2OH$ in den Verbindungen $RN_2OH$ ist tautomer, indem sie teils als Diazohydrat $N:N \cdot OH$ (sterisch als Antidiazohydrat), teils als primäres Nitrosamin $\cdot NH \cdot NO$ reagiert. Die Isolierung der beiden isomeren Formen aus ein und derselben tautomeren Substanz ist Hantzsch und Pohl[3]) in einigen Fällen gelungen,

---

[1]) Friedländer, M. 19, 627 (1898). [2]) E. Muckermann, B. 42, 3449 (1909).
[3]) Hantzsch und Pohl, B. 35, 2964 (1902).

z. B. 2,4,6-Tribrombenzol-Antidiazohydrat $C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot OH$ und -Nitrosamin $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NO$. Aus den Antidiazotaten (Salzen der Antidiazohydrate) bilden sich durch Säuren primär die Antidiazohydrate, die sich aber leicht in die isomeren, primären Nitrosamine umlagern. Vgl. auch Diazogruppe.

**Darstellung von 2,6-Dibromanisol-Antidiazohydrat $CH_3O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:N \cdot OH$ und 2,6-Dibromanisol-nitrosamin $CH_3O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot NO$.** 2,6-Dibrom-p-anisidin wird in Eisessiglösung bei Gegenwart der nötigen Menge Salpetersäure mittels Amylnitrit diazotiert. Die Diazoniumlösung trägt man in heiße, konzentrierte Kalilauge ein und erwärmt dann noch einige Zeit. Das hierbei ausgeschiedene Antisalz ist meist etwas rötlich gefärbt und wird am besten gereinigt, indem man es aus kalt gesättigter, wäßriger Lösung durch etwas Kalilauge fällt und durch Erwärmen wiederum in Lösung bringt, worauf es beim Erkalten in Nadeln auskristallisiert.

Aus der gut gekühlten Lösung des Antikaliumdiazotates wird durch Essigsäure im geringen Überschuß das Hydrat gefällt. Es ist rein weiß und kann ohne Änderung der Farbe mit Eiswasser gewaschen und bei 0° im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet werden, wobei es sich allerdings etwas gelblich färbt. Mit $\beta$-Naphtol kuppelt es rasch.

Leitet man in die wäßrige Lösung des Antidiazotates bei 0° Kohlensäure ein, so fällt das Nitrosamin zwar langsam, aber schließlich vollständig in Form intensiv gelber Flocken aus, die nach dem Auswaschen mit Eiswasser möglichst rasch über Phosphorpentoxyd bei 0°, aber nicht im Vakuum getrocknet werden müssen, da es sich unter vermindertem Druck rasch zersetzt. Das Nitrosamin verhält sich als Pseudosäure, welche keine Hydroxylgruppe mehr besitzt, indifferent gegen alle Hydroxyl-Reagentien. Mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung entsteht nicht das Diazoniumchlorid, sondern ein Chlorhydrat des Nitrosamins in Form von kleinen, hellgelben Nädelchen. Mit $\beta$-Naphtol tritt langsam Kuppelung ein. Verdünnte Alkalien wirken auf das Nitrosamin nicht ein, konzentrierte wandeln es in Diazotat um.

Das chemische Verhalten der beiden Isomeren, nämlich Antidiazohydrat und Nitrosamin, ist charakteristisch verschieden:

Die Antidiazohydrate reagieren mit trocknem Ammoniak unter Bildung von Ammoniumsalzen; die Nitrosamine werden durch Ammoniak nicht angegriffen.

Die Diazohydrate reagieren als Hydroxylverbindungen mit Acetylchlorid und Phosphorchloriden unter Bildung von Diazoniumchloriden, während die Nitrosamine hierdurch nicht in Diazoniumsalze zurückverwandelt werden. Phenylisozyanat wirkt auf feste Diazohydrate meist explosionsartig, auf Nitrosamine gar nicht ein. Die Antidiazohydrate werden durch trocknes Salzsäuregas in ätherischer Lösung in Diazoniumchloride übergeführt, die primären Nitrosamine bei der gleichen Behandlung in Chlorhydrate. Beide Isomeren kuppeln mit Azokomponenten, die Antidiazohydrate aber weit energischer als die Nitrosamine. Die festen Diazohydrate explodieren leicht, die Nitrosamine nicht.

b) Sekundäre Nitrosamine und Antidiazotate.

Durch Alkylierung der Antidiazotate entstehen allgemein Nitrosamine sekundärer Basen.

$$ArN:NOMe \longrightarrow Ar \cdot NAlk \cdot NO.$$

Umgekehrt lassen sich gewisse nitrosierte Alkylaniline sowie o- und p-Oxybenzylphenylnitrosamine durch verdünnte Kalilauge leicht in Antidiazotate überführen [1]):

$$Ar \cdot N\langle{}^{NO}_{Alk} + KOH = Ar \cdot N:N \cdot OK + Alk \cdot OH$$

$$Ar \cdot N\langle{}^{NO}_{CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH} \longrightarrow Ar \cdot N:N \cdot OK.$$

[1]) Bamberger, B. 33, 1957 (1900); A. 313, 107 (1900).

**Einwirkung von Natronlauge auf o-Oxybenzylphenylnitrosamin.** Zur Darstellung des Nitrosamins werden 6,7 g Orthooxybenzylanilin mit wenig Alkohol befeuchtet, in verdünnter übersättigter Schwefelsäure gelöst und bei etwa 40° allmählich mit einer 10 prozentigen Lösung von 2,3 g Natriumnitrit versetzt. Das sich zunächst flüssig abscheidende Nitrosamin erstarrt beim Rühren bald zu gelben Kristallflocken (6,6 g), welche aus verdünntem Methylalkohol in hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 131,5° kristallisieren. Die Spaltung $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 - N(C_6H_5)NO + NaOH = C_6H_5N_2ONa + HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$ tritt leicht beim Erwärmen des Nitrosamins mit Natronlauge ein.

Eine Lösung von 0,5 g Nitrosamin (1 Mol.) in 15 ccm 3 prozentiger Natronlauge (5 Mol.) wird zehn Minuten in schwachem Sieden erhalten. Die klare, direkt nicht kuppelnde Flüssigkeit wird wiederholt ausgeäthert, durch einen Luftstrom vom Äther befreit, unter Eiskühlung angesäuert, von dem reichlich ausfallenden braunen Niederschlag filtriert, zur Entfernung etwa vorhandenen Saligenins zweimal mit Äther geschüttelt und in alkalisches $\beta$-Naphtol gegossen. Es scheiden sich 0,35 g Benzolazonaphtol aus, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 132° schmelzen.

## Azylnitrosamine (Nitrososäureanilide).

### Die Azylnitrosamine enthalten die zweiwertige Gruppe —N(NO)—.

#### a) Bildungsweisen.

1. Die azylierten Nitrosamine wurden zuerst von O. Fischer[1]) durch *Einwirkung von salpetriger Säure auf Säureanilide,* also analog den sekundären Nitrosaminen, dargestellt.

**Darstellung von p-Bromnitrosoacetanilid $BrC_6H_4 \cdot N(NO) \cdot COCH_3$.** 20 g Bromacetanilid werden in 150 g Eisessig gelöst; die heiße Lösung wird rasch und unter fortwährendem Umschütteln abgekühlt und durch den so erhaltenen Kristallbrei Salpetersäuregas geleitet, bis alles gelöst und die Flüssigkeit dauernd grün gefärbt ist. Alsdann wird das Nitrosoderivat mittels Eiswasser ausgefällt, abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Verdunsten seiner absolut ätherischen Lösung im Vakuum kristallisiert es in gelben Nadeln, die bei 88° explodieren.

2. v. Pechmann[2]) hat dieselben durch *Einwirkung von Säurechloriden auf Diazotate* erhalten:

$$Ar \cdot N_2OK \xrightarrow{C_6H_5CO.Cl} Ar \cdot N \cdot (NO) \cdot COC_6H_5.$$

**Darstellung von Benzoyl-p-tolylnitrosamin aus Diazotoluol und Benzoylchlorid.** Eine aus 10,7 g p-Toluidin, 23 g konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19), ebensoviel Wasser und der erforderlichen Menge Nitrit dargestellte Diazotoluollösung wird mit überschüssiger konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt, das Gemenge bei 0° in ca. 100 g 20 prozentige Natronlauge gegossen und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (14 g) unter Kühlung geschüttelt, bis sich nach einigen Minuten das Benzoyl-p-tolylnitrosamin als gelbliche, kristallinische Masse abscheidet. Abgesaugt, auf Ton gestrichen und aus der Lösung in eiskaltem Aceton durch Wasser ausgefällt, erhält man blaßgelbe Nädelchen, deren Menge der theoretischen nahe kommt. Schmelzpunkt 74—75° unter Verpuffung.

#### b) Verhalten.

1. Durch Alkalien werden die Azylnitrosamine nach Bamberger[3]) in Säuren und Syndiazotate übergeführt nach der Gleichung:

$$Ar \cdot N \cdot (NO) \cdot COC_6H_5 + 2\,KOH = ArN_2OK + C_6H_5COOK + H_2O.$$

2. Wie aus den Nitrosaminen das Amin, so kann auch aus den Azylnitrosaminen das entsprechende Säureanilid regeneriert werden, indem sie beim Be-

---

[1]) O. Fischer, B. 9, 464 (1876); 10, 959 (1877).
[2]) v. Pechmann, B. 27, 65 (1894). [3]) Bamberger, B. 30, 371 (1897).

handeln mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung die Nitrosogruppe als Nitrosylchlorid abspalten [1]):

$$Ar \cdot N \cdot (NO) \cdot COCH_3 + HCl = Ar \cdot NH \cdot COCH_3 + NO \cdot Cl.$$

**Zersetzung von Nitrosoacetanilid mit Chlorwasserstoff.** Aus einer Lösung von Nitrosoacetanilid in Benzol fällt durch trockenen Chlorwasserstoff sofort ein voluminöser, weißer, kristallinischer Niederschlag von Acetanilidchlorhydrat aus. Dasselbe zersetzt sich beim Erhitzen bei 110—120° und wird durch kaltes Wasser sofort in Salzsäure und Acetanilid gespalten, ist also Acetanilidchlorhydrat. Das Benzolfiltrat hinterläßt beim Verdunsten keinen Rückstand, was beweist, daß die Reaktion quantitativ verläuft, enthält aber Nitrosylchlorid, da nach Zusatz von Wasser außer Salzsäure noch salpetrige Säure nachgewiesen werden kann.

Die Reaktion verläuft in ganz ähnlicher Weise bei Anwendung von absolutem Äther, Aceton oder Chloroform als Lösungsmittel, dagegen entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut alkoholische oder Eisessiglösung kein Niederschlag und keine salpetrige Säure (bzw. Nitrosylchlorid). Wohl aber wird durch Zusatz von absolutem Äther zur Lösung Diazoniumchlorid gefällt.

3. Auch durch Reduktion können die Nitrososäureanilide wieder in Säureanilide verwandelt werden.

4. Die Azylnitrosamine charakterisieren sich nicht bloß als echte Nitrosoverbindungen, sondern auch vielfach als echte Diazoverbindungen:

Sie kuppeln mit Phenolen und Aminbasen zu Azofarbstoffen [2]) und erzeugen Diazoamidoverbindungen [3]). Auch mit Benzol, Thiophen, Kaliumsulfit u. a. reagieren [4]) sie ähnlich wie Diazoverbindungen.

Läßt man z. B. eine Lösung von Nitrosoacetanilid in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entwickelt sich allmählich Stickstoff, und es bildet sich Diphenyl neben Essigsäure. Das Lösungsmittel wirkt also im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N:(COCH_3) \cdot NO + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + N_2 + CH_3COOH.$$

In analoger Weise wird durch Toluol Phenyltolyl und durch Thiophen Phenylthiophen erzeugt. Nitrosoacetanilid ist also — wie Diazobenzol — ein Phenylierungsmittel.

## III. Nitrosohydrazine und Nitrosohydroxylamine.

*Sie bilden sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Hydrazine bez. Hydroxylamine* [5]). Die Nitrosohydrazine stehen den Diazoverbindungen nahe und gehen leicht durch Anhydrisierung in Diazoimide (Benzolazide) über:

$$\underset{\text{Hydrazin}}{Ar \cdot NH \cdot NH_2} \rightarrow \underset{\text{Nitrosohydrazid}}{Ar \cdot N\begin{cases} NH_2 \\ NO \end{cases}} \longrightarrow \underset{\text{Benzolazid}}{Ar \cdot N\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases}}$$

**Darstellung von Nitroso-β-phenylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot N:(NO)(OH)$.** 5 g β-Phenylhydroxylamin werden in der äquivalenten Menge (45,9 ccm) eiskalter Normalsalzsäure gelöst und unter starker Kühlung ziemlich schnell mit einer wäßrigen Lösung von 3,15 g Natriumnitrit versetzt. Das Nitrosamin scheidet sich sofort als Brei schneeweißer, seideglänzender

---

[1]) Hantzsch, A. 325, 226 (1902).
[2]) v. Pechmann, B. 27, 657, 916 (1894); Bamberger, B. 27, 916 3220.
[3]) v. Pechmann, B. 27, 656, 703. [4]) Bamberger, B. 30, 366 (1897).
[5]) Bamberger, B. 27, 1548 (1894).

Nadeln aus, welche mit Eiswasser gewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet chemisch rein sind. Die Ausbeute beträgt 5 g (Theorie 6,3 g). Aus Ligroin umkristallisiert, schmilzt das Nitrosamin bei 58,5—59°.

Es zeigt die Liebermannsche Reaktion, ist eine äußerst reaktionsfähige und unter gewissen Umständen leicht zersetzliche Substanz und ist eine sehr starke Säure.

## IV. Nitrosophenole und Nitrosonaphtole.

### a) Nitrosophenole.

Die sogenannten Para-Nitrosophenole entstehen:

*1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole*[1]. Dabei bilden die einwertigen Phenole nur Para-Mononitrosoverbindungen, während aus zweiwertigen Phenolen (z. B. aus Resorzin) Dinitrosoverbindungen entstehen.

**Darstellung von Nitrosophenol aus Phenol und salpetriger Säure.** 5 g Phenol und 20 g salpetrigsaures Kalium werden in 1000 g Wasser gelöst, mit Eiswasser möglichst abgekühlt und mit 10—12 g mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnter Essigsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt. Nach 12- bis 16 stündigem Stehen filtriert man die braune Flüssigkeit von einer geringen Menge ausgeschiedener Harztröpfchen ab und extrahiert mit Äther. Die dunkelgrüngelbe ätherische Lösung wird mit konzentrierter Natronlauge geschüttelt, die breiartige, rotbraune Nadeln enthaltende Masse auf Ton gebracht und darauf gelassen, bis alle Flüssigkeit eingesaugt ist. Etwa vorhandenes Phenol, salpetrige Säure und Salpetersäure werden so entfernt, und es hinterbleibt beinahe reines Nitrosophenolnatrium. Das Natronsalz wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure das Nitrosophenol ausgefällt und ausgewaschen. Der Niederschlag wird in heißem Wasser schnell gelöst, die Flüssigkeit filtriert, erkalten gelassen und mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das reine Nitrosophenol in fast quantitativer Ausbeute.

Das Nitrosophenol schmilzt nicht unzersetzt, zwischen 120 und 130° zersetzt es sich plötzlich unter schwacher Verpuffung. In Wasser ist es ziemlich, in verdünnter Natronlauge leicht löslich. Durch Oxydation z. B. mit konzentrierter Salpetersäure geht es in Isonitrophenol (farblose Nadeln) und durch Reduktion z. B. mit Zinn und Salzsäure sehr leicht in Amidophenol über. Es gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion (S. 719).

*2. Durch Kochen von p-Nitrosoalkylaminen mit Alkalien.*

$$\underset{\text{p-Nitrosodimethylanilin}}{N(CH_3)_2\langle\bigcirc\rangle NO} + NaOH = \underset{\text{p-Nitrosophenolnatrium}}{ONa\langle\bigcirc\rangle NO} + \underset{\text{Dimethylamin}}{HN(CH_3)_2}$$

**Darstellung von Nitrosophenol aus p-Nitrosodimethylanilin und Natronlauge.** 90 g Wasser werden mit 10 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,25 in einem mit Kühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt und dann unter Lüftung des Stopfens 2 g des salzsauren Nitrosodimethylanilins in kleinen Portionen eingetragen. Dabei wartet man immer, bis die in Öltropfen ausgeschiedene Base sich größtenteils gelöst hat. Das Kochen wird fortgesetzt, bis die dunkelgrüngelbe Farbe ganz verschwunden und in rotgelb übergegangen ist. Während des Kochens geht der größte Teil des gebildeten Dimethylamins mit den Wasserdämpfen über. Man legt deshalb Salzsäure vor. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird stark abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt das Nitrosophenol als braune, blättrige Kristallmasse.

*3. Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone in wäßriger oder alkoholischer Lösung.*

Zufolge dieser Bildungsweisen kommen für die Nitrosophenole drei Konstitutionsformeln in Betracht, z. B. für das p-Nitrosophenol die folgenden:

$$\text{(I)}\ \underset{\text{p-Nitrosophenol}}{C_6H_4\langle{}^{OH}_{NO}} \quad \text{und (IIa)}\ C_6H_4\langle\!\langle{}^{O}_{NOH} \quad \text{oder (IIb)}\ C_6H_4\langle{}^{O}_{N\cdot OH}$$

Chinonmonoxim

[1]) Baeyer, B. 7, 964 (1874).

Die Bildungsweisen 1 und 2 sprechen für die Nitrosoformel; ebenso das Verhalten der Nitrosophenole gegen Salpetersäure und gegen Ferrizyankalium in alkalischer Lösung. Sie werden hierdurch zu p-Nitrophenolen oxydiert.

Dagegen sprechen Bildungsweise 3 sowie mehrere Reaktionen für die Chinonoximformel (IIa und IIb). Solche Reaktionen sind der schwache basische Charakter der Nitrosophenole, die Umwandlung in Chinondioxime vermittels Hydroxylaminchlorhydrat, der Übergang in Methyläther der Chinonoxime bei der Methylierung[1]).

Aus diesem Grunde nimmt man allgemein Tautomerie zwischen Nitrosophenolen und Chinonoximen an. Wahrscheinlich kommt den freien Verbindungen die Chinonoximformel zu, während die Salze sich von den Nitrosophenolen ableiten[2]).

Die Methylester der wahren Nitrosophenole werden nach A. v. Baeyer[3]) und E. Knorr analog der Überführung des Anilins in Nitrosobenzol (vgl. S. 106) dargestellt durch Einwirkung von Caroscher Säure auf Anisidine. Letztere werden so in Nitrosoanisole, d. h. in die Ester der wahren Nitrosophenole umgewandelt:

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{O \cdot CH_3} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{NO}_{O \cdot CH_3}$$

o-Anisidin o-Nitrosoanisol

**Darstellung von o-Nitrosoanisol aus o-Anisidin.** In die schwach essigsaure Lösung von Caroscher Säure wird unter guter Kühlung eine eiskalte, wäßrige Emulsion von reinem o-Anisidin unter Rühren rasch eingetragen. Nach etwa fünf Minuten werden die abgeschiedenen braunen Flocken rasch abfiltriert und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Das o-Nitrosoanisol geht mit Wasserdampf sehr rasch über und scheidet sich im Destillat in gelben Flocken ab. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz mit Chloroform aufgenommen, die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung im Vakuum über Chlorkalzium und Ätznatron eingedunstet, der Rückstand schließlich in Aceton gelöst und mit Petroläther gefällt. Durch öfteres Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther erhält man das o-Nitrosoanisol in völlig reinem Zustande in Form von farblosen, schillernden, sechsseitigen Kristallblättchen. Es schmilzt unter Grünfärbung unzersetzt bei 103°. Die Ausbeute beträgt 30—36 % der Theorie.

Das o-Nitrosoanisol ist in den organischen Lösungsmitteln wie Alkohol usw. leicht löslich, nur in Äther und Petroläther ist es schwer löslich. In kaltem Wasser lösen sich nicht unbeträchtliche Mengen. Seine Lösungen sind grün gefärbt.

## b) Nitrosonaphtole.

Sie entstehen nach analogen Methoden wie die Nitrosophenole (S. 734).

*1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtole*[4]).

**Darstellung von Nitrosonaphtol aus Naphtol und salpetriger Säure.** 1. Methode[5]). Eine auf 10—5° abgekühlte Lösung von 60 g Naphtol in verdünnter Kalilauge (40 g KOH enthaltend) wird mit 18 l Wasser verdünnt, mit der Lösung von 70 g salpetrigsaurem Kalium versetzt und dann 85 g Schwefelsäure (gelöst in 1 l Wasser) hinzugegeben. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbbraune Farbe an, und in kurzer Zeit setzt sich ein gleichgefärbter, flockiger Niederschlag ab, den man nach 24 Stunden abfiltriert, mit kaltem Wasser wäscht und aus Wasser umkristallisiert. Hierbei bleibt in reichlicher Menge ein schwarzes, harziges Produkt zurück, wovon man den Körper durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser vollständig reinigen muß. Hierauf wird noch aus Benzol umkristallisiert. Dabei

---

[1]) Bridge, A. 277, 86 (1893).
[2]) Farmer und Hantzsch, B. 32, 3101 (1899).
[3]) v. Baeyer und E. Knorr, B. 35, 3034 (1902).
[4]) Goldschmidt und Schmidt, B. 17, 2064 (1884).
[5]) Fuchs, B. 8, 626 (1875).

scheidet sich zunächst das in Benzol schwerer lösliche, weiße α-Nitrosonaphtol in geringer Menge und hernach das leichter lösliche, gelbe β-Nitrosonaphtol in reichlicher Menge aus.

Durch Benzol lassen sich die beiden Isomeren vollständig trennen. Das α-Nitrosonaphtol kristallisiert in schmutzig weiß oder bräunlich gefärbten Nadeln; aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt ist es rein weiß. Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 175—185°.

Das β-Nitrosonaphtol besitzt eine gelbgrüne bis grüne Farbe; aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt, ist seine Farbe rein schwefelgelb. Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 145—150°. Sein Staub reizt zum Niesen.

2. Methode[1]). Eine kochende Lösung von 1 Teil käuflichem α-Naphtol und 1 Teil Chlorzink in 6 Teilen Alkohol wird mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,5 Teilen Natriumnitrit versetzt, 2—3 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten und dann längere Zeit sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene rote Zinksalz des β-Nitroso-α-naphtols ist mit feinen, gelblichen Nädelchen des freien α-Nitroso-α-naphtols durchsetzt, dessen Zinksalz durch Kochen mit Alkohol sich zersetzt. Man saugt den Niederschlag (a) ab, wäscht ihn mit wenig kaltem Alkohol (A) nach, übergießt ihn mit überschüssigem alkoholischen Kali und läßt einige Zeit stehen. Das Kaliumsalz des β-Nitroso-α-naphtols bleibt ungelöst. Man filtriert ab und wäscht mit kaltem Alkohol. Das Filtrat davon wird mit dem vier- bis fünffachen Volumen Wasser versetzt und durch Salzsäure das α-Nitroso-α-naphtol gefällt. Das alkoholische Filtrat (A) enthält neben α-Nitroso-α-naphtol das unzersetzte Naphtol. Versetzt man es mit dem dreifachen Volumen Wasser, so fällt sofort nur das erstere aus, während das Naphtol erst allmählich auskristallisiert. Saugt man deshalb sogleich ab und wäscht mit Wasser nach, so erhält man das Nitrosonaphtol fast rein, wie das aus dem Rückstand (a). So werden aus 100 g Naphtol im ganzen erhalten: 50 g gelbes (β) und 40 g weißes (α) Nitrosonaphtol.

### *2. Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf α- und β-Naphtochinon[2]).*

**Darstellung von β-Nitrosonaphtol aus β-Naphtochinon und salzsaurem Hydroxylamin[2]).** β-Naphtochinon wird in Alkohol gelöst und unter Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin eine halbe Stunde gekocht. Die Lösung wird sodann in Wasser gegossen, wobei sich das Nitrosonaphtol als gelbbrauner Körper abscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus kochendem Wasser werden schöne gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 152° C erhalten. Sie lösen sich sehr leicht in Alkohol mit gelber, in Alkalien mit dunkelgelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe auf.

### *3. Die Nitroso-nitronaphtole entstehen durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dinitronaphtaline[3]).*

$NO_2$ $NO_2$ → OH, $NO_2$ NO

4,5-Dinitronaphtalin — 4,5-Nitrosonitro-1-naphtol

**Darstellung von 4,5-Nitrosonitro-1-naphtol aus 4,5-Dinitronaphtalin.** 10 g 1,8-Dinitronaphtalin werden bei gewöhnlicher Temperatur in 50 g rauchende Schwefelsäure von 18—20% Anhydrid unter Umrühren mittels eines Rührers eingetragen. Man beobachtet sofort einen Umschlag der Färbung. Bei größeren Mengen ist darauf zu achten, daß während der Reaktion die Temperatur nicht über 50° steigt. Nach ungefähr einer Stunde ist die Umwandlung vollendet, was man daran erkennen kann, daß eine in verdünnte Natronlauge gegossene Probe sich vollständig löst. Darauf wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und der abfiltrierte Niederschlag in Natronlauge gelöst, wenn nötig, filtriert und das Nitrosonitronaphtol mit Salzsäure gefällt. Zwecks Reinigung kann es aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert werden.

Das Nitrosonitronaphtol kristallisiert in Nadeln; vollkommen rein ist es gelb, doch gewöhnlich erhält man es bräunlich gefärbt. Bei 250—260° zersetzt es sich unter Braun-

---

[1]) Henriques und Ilinski, B. 18, 704 (1885).

[2]) H. Goldschmidt, B. 17, 2064 (1884). [3]) Gräbe, A. 335, 139 (1904).

färbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Erwärmt man es in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, so wird es glatt in 3-Nitrophtalsäure verwandelt.

Die Nitrosonaphtole sind wie die Nitrosophenole als tautomere Substanzen aufzufassen: Sie reagieren unter gewissen Verhältnissen als Naphtole, unter anderen als Monoxime der entsprechenden Chinone. So z. B. gehen sie durch Oxydation in die entsprechenden Nitronaphtole über, reagieren also hier nach der Nitrosoformel.

Andererseits liefern ihre Silbersalze mit Jodalkylen Äther, welche zum Teil auch aus den Chinonen mit Alkylhydroxylaminen gewonnen werden können [1]). Auch geben die Nitrosonaphtole bei der Reduktion die entsprechenden Amidonaphtole. Diese beiden Reaktionen rechtfertigen die Oximformel.

Wahrscheinlich kommt auch hier den freien Verbindungen die Oximformel zu, während die Salze sich von den Nitrosonaphtolen ableiten.

Über die Kondensation von $\alpha$-Nitroso-$\beta$-Naphtol mit o-Phenylendiamin zu $\alpha\beta$-Naphtophenazin vgl. Ullmann und Heisler [2]).

## V. Nitrosobenzylalkohole, Nitrosobenzaldehyde.

Die Nitrosobenzylalkohole entstehen nach E. Bamberger [3]) durch *Reduktion der Nitrobenzylalkohole mittels Zinkstaub und Oxydation des so gebildeten Hydroxylaminderivats* mittels Sulfomonopersäure oder Eisenchlorid:

$$C_6H_4(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH \rightarrow C_6H_4(NHOH)\cdot CH_2\cdot OH \rightarrow C_6H_4(NO)\cdot CH_2\cdot OH.$$

**Darstellung von o-Nitrosobenzylalkohol aus o-Nitrobenzylalkohol.** In die auf 65° erwärmte, in andauernder Bewegung gehaltene Lösung von 5 g o-Nitrobenzylalkohol in 10 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser werden nach Zusatz von 5 ccm doppeltnormaler Salmiaklösung 8 g Zinkstaub derart portionenweise eingetragen, daß sich die Temperatur bei zeitweiser Kühlung mit einem feinen Wasserstrahl dauernd auf 65—70° erhält; die dazu erforderliche Zeit beträgt etwa zehn Minuten. Das Schütteln wird noch so lange fortgesetzt, bis die Temperatur deutlich zu sinken beginnt, und alsdann die ca. 62° heiße Flüssigkeit abgesaugt. Aus dem erkalteten Filtrat kristallisiert der Hydroxylaminobenzylalkohol in Form weißer Blättchen aus, welche mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet werden. Ausbeute 3 g.

Durch Ausäthern der Mutterlauge und Zusatz von Petroläther zu dem hinreichend konzentrierten Ätherextrakt können noch weitere 0,5 g reinen Hydroxylaminobenzylalkohols erhalten werden. o-Hydroxylaminobenzylalkohol bildet atlasglänzende, weiße, bei 104,2—104,7° schmelzende Blättchen.

5,9 g des feingepulverten o-Hydroxylaminobenzylalkohols werden bei 0° mit 100 ccm neutraler Caroscher Lösung (= 0,7 g aktivem Sauerstoff) übergossen. Letztere färbt sich im ersten Moment gelbgrün, dann sehr rasch gelb, und gleichzeitig fallen gelbe Harzflocken aus, die sich zusammenballen und nach zehn Minutem langem Schütteln bei Winterkälte hart und kristallinisch werden. Nach einstündigem Verweilen im Eisschrank wird das Feste abgesaugt und mit gekühltem Wasser nachgewaschen. Es ist fast reiner o-Nitrosobenzylalkohol und schmilzt bei 97°.

Oder: Die Lösung von 1 g Hydroxylaminobenzylalkohol in möglichst wenig lauwarmem Weingeist wird unter fleißigem Umrühren langsam in 11 ccm gut gekühlte, mit einigen Eisstücken versetzte Ferrichloridlösung (0,21 g $FeCl_3$ pro Kubikzentimeter) eingegossen. Die Flüssigkeit färbt sich erst grün, dann rotbraun, trübt sich und scheidet im

[1]) H. Goldschmidt und H. Schmid, B. 18, 571, 2225 (1885).
[2]) Ullmann und Heisler, B. 43, 4263 (1909).
[3]) E. Bamberger, B. 36, 836 (1903).

Verlauf halbstündigen Stehens bei 0° einen dicken Kristallbrei von fast reinem, bei 99—100° schmelzendem Nitrosobenzylalkohol ab. Ausbeute 0,7 g.

o-Nitrosobenzylalkohol kombiniert sich mit Arylaminen sehr leicht zu Azokörpern, mit Hydroxylaminobenzylalkohol in alkoholischer Lösung (besonders beim Erwärmen) zum Azoxybenzylalkohol und anhydrisiert sich leicht zum Anthranil:

$$C_6H_4(NO) \cdot CH_2 \cdot OH \longrightarrow H_2O + C_6H_4\left\langle \begin{matrix} N \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle O$$

Die Nitrosobenzaldehyde bilden sich in analoger Weise wie die Nitrosobenzylalkohole durch Reduktion der Nitrobenzaldehyde mittels Zinkstaub und Essigsäure und darauffolgende Oxydation der so gebildeten Hydroxylaminderivate [1]).

E. Bamberger hat so aus dem m-Nitrobenzaldehyd das entsprechende Hydroxylaminderivat in Form eines schwer löslichen Kondensationsproduktes von der Formel $(C_7H_5NO_2)_x$ dargestellt, welches bei der Oxydation den m-Nitrosobenzaldehyd $ON \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ als weiße, mit grüner Farbe schmelzende und sich lösende, leicht mit Dampf flüchtige Nadeln lieferte.

L. Gattermann führte die *Reduktion der Nitrobenzaldehyde auf elektrolytischem Wege* durch und erhielt ebenfalls die entsprechenden Hydroxylaminderivate in Form von Kondensationsprodukten, welche bei der Oxydation mit Eisenchlorid glatt die Nitrosobenzaldehyde lieferten [2]). Die Entstehung dieser Kondensationsprodukte findet nach Gattermann in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck:

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CHO \\ NO_2 \end{matrix} \right. + H_4 = H_2O + C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CHO \\ NHOH \end{matrix} \right.$$

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CHO \\ N\left\langle \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \right. \end{matrix} \right. + O \cdot HC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 = H_2O + C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CHO \\ \begin{matrix} O \\ | \diagdown \\ N - CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix} \end{matrix} \right.$$

**Darstellung von p-Nitrosobenzaldehyd.** 10,0 g p-Nitrobenzaldehyd werden in 150 g reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Durch diese Lösung wird der elektrische Strom mit einer Stärke von ca. 2—3 Ampere und einer Spannung von ca. 5—6 Volt geschickt. Nach vierstündiger Einwirkung des Stromes fällt aus der schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Wasser ein reingelber Niederschlag aus, welcher im wesentlichen aus der Phenylhydroxylaminverbindung besteht. Derselbe wird gut mit Wasser ausgewaschen, auf Ton abgepreßt, mehrmals mit kaltem Äther behandelt und schließlich aus Pyridin umkristallisiert. Es werden so gelbe Nadeln erhalten, die bei 224° schmelzen.

Zwecks Oxydation des so gebildeten Hydroxylaminderivates wird dasselbe unter Einleiten von Wasserdampf mit Wasser erhitzt und allmählich Eisenchlorid hinzufließen gelassen. Mit den Wasserdämpfen geht ein hellgrün gefärbtes Öl über, welches in der Vorlage zu einer gelbgefärbten Kristallmasse erstarrt. Diese wird aus Eisessig umkristallisiert, wodurch der p-Nitrosobenzaldehyd in Form gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 137—138° erhalten wird.

In geschmolzenem Zustande sowie in Lösung ist der Körper grün gefärbt. Die Ausbeute entspricht annähernd der Theorie, indem aus 1 g des Hydroxylaminderivates bis zu 0,4 g Nitrosoaldehyd erhalten werden können.

Setzt man die elektrolytische Reduktion des p-Nitrobenzaldehyds länger als vier Stunden fort, so nimmt das Reduktionsprodukt zunächst eine gelbrote und schließlich eine

---

[1]) E. Bamberger, B. 28, 250 (1895). [2]) Gattermann, B. 29, 7037 (1896).

rein rote Farbe an, indem sich höher molekulare Kondensationsprodukte bilden. Letztere sind unlöslich in Pyridin und lassen sich durch diese Eigenschaft von dem primären Reduktionsprodukt trennen.

F. J. Alway[1]) hat die *Reduktion von Nitrobenzaldehyden mit Zinkstaub* und die Darstellung der Nitrosobenzaldehyde aus den Reduktionsprodukten eingehend studiert.

**Darstellung von p-Nitrosobenzaldehyd aus p-Nitrobenzaldehyd nach Alway.** 40 g fein pulverisierter p-Nitrobenzaldehyd werden mit 500 ccm Alkohol und 60 ccm Eisessig versetzt. Dann fügt man zu der Mischung 40 g Zinkstaub in kleinen Portionen, während das Ganze mit einem Wasserstrahl kühl gehalten wird. Der Zinkstaub geht in Lösung; nur wenn eine größere Menge Zinkstaub benutzt wird, bleibt ein Teil desselben unverändert. Die gelbbraune Lösung von p-Hydroxylaminobenzaldehyd wird sofort in eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat eingegossen. Die so erhaltene Mischung wird sofort der Dampfdestillation unterworfen, wobei der p-Nitrosobenzaldehyd mit dem Dampf übergeht, während der Rückstand im Kolben aus fast reinem Azoxybenzaldehyd besteht. Die Ausbeute an ersterem beträgt gegen 50 % der Theorie und diejenige an letzterem 22—25 %.

**Darstellung von m-Nitrosobenzaldehyd aus m-Nitrobenzaldehyd nach Alway.** In einen Kolben bringt man 50 g fein pulverisierten m-Nitrobenzaldehyd, 50 g Zinkstaub und 50 ccm Alkohol. 120 g Eisessig werden tropfenweise zugegeben. Die Lösung färbt sich gelbbraun, und ein flockiger, weißer Niederschlag scheidet sich aus, während das Zink in Lösung geht. Die gelbbraune Lösung wird in eine Lösung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure gegossen. Diese Mischung wird mit Wasserdampf destilliert. Der Nitrosobenzaldehyd geht mit dem Wasserdampf über. Die Ausbeute beträgt 45 % der Theorie. Eine beträchtliche Menge von m-Azoxybenzaldehyd bleibt im Destillierkolben zurück. Als Oxydationsmittel kann auch Eisenchlorid verwendet werden.

Der o-Nitrosobenzaldehyd entsteht bei Zersetzung des nitrosierten o-Hydroxylaminobenzaldehyds durch Mineralsäuren und wurde von E. Bamberger und Fodor[2]) in Form weißer, glänzender, bei 109—110° schmelzender Nadeln in reinem Zustand isoliert.

## VI. Aromatische Nitrosokarbonsäuren und deren Ester.

Dieselben entstehen:

1. Analog wie die Nitrosobenzaldehyde durch *Reduktion von Nitrobenzoësäuren bez. deren Estern mittels Zinkstaub und Essigsäure und darauffolgende Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure*[3]).

**Darstellung von m-Nitrosobenzoësäuremethylester aus m-Nitrobenzoësäuremethylester.** Zu einer Lösung von 20 g m-Nitrobenzoesäuremethylester in 200 ccm Alkohol fügt man 30 ccm Eisessig und, unter Kühlung, 17,5 g Zinkstaub. Es entsteht eine gelbbraune Lösung, aus welcher sich weiße Kristalle abscheiden. Das rohe Reduktionsprodukt wird in eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat gegossen. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Der so erhaltene weiße Rückstand wird mit Wasser übergossen und der Dampfdestillation unterworfen. Im Destillierkolben bildet sich zunächst eine grüne Lösung, die sich entfärbt, wenn Dampf durchgeleitet wird, während sich ein grünes Destillat in der Vorlage ansammelt. Beim Abkühlen des letzteren scheidet sich der Nitrosokörper aus. Im Destillierkolben bleiben braune Blättchen des m-Azoxybenzoesäuremethylesters zurück. Die Ausbeute an reinem Nitrosokörper beträgt 8 g und an rohem Azoxykörper 3 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig ist der Ester rein. Der m-Nitrosobenzoësäuremethylester bildet weiße

---

[1]) F. J. Alway, Journ. Am. chem. Soc. 24, 1052 (1902); Amer. chem. Journ. 28, 37 (1902); B. 36, 793, 2303 (1903).

[2]) E. Bamberger und F. Fodor, B. 42, 2573 (1909).

[3]) Alway, B. 36, 2312 (1903); 37, 333 (1904).

Kristalle vom Schmelzpunkt 93°. In geschmolzenem Zustande ist er grün und in Lösung grün oder blaugrau.

**Darstellung von p-Nitrosobenzoësäure aus p-Nitrobenzoësäure.** p-Nitrobenzoësäure (1 Mol.) wird in Alkohol gelöst und mit Essigsäure (etwa 6 Mol.) versetzt. Zu dieser Lösung wird Zinkstaub (2 Atome) in kleinen Portionen gefügt. Die so erhaltene gelbe Lösung der p-Hydroxylaminobenzoësäure wird in eine kalte, zehnprozentige Eisenchloridlösung gegossen und die Mischung bis auf 45° erwärmt. Der dann gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und endlich mit 96 prozentigem Alkohol ausgekocht. Die Nitrosobenzoësäure löst sich auf, während eine graue unlösliche Substanz hinterbleibt. Aus dem grünen Filtrat scheidet sich beim Stehen die p-Nitrosobenzoësäure aus. Sie bildet ein gelbliches Pulver ohne deutliche Kristallform, färbt sich über 250° dunkel, schmilzt aber nicht; in heißem Eisessig, Benzol, Alkohol und Aceton ist sie sehr schwer löslich. In frisch zubereitetem Zustande ist die Säure in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich. Mit Ammoniak gibt sie eine gelbgrüne Lösung. Mit Wasserdampf ist sie im Unterschied von dem Ester nicht flüchtig.

Der durch Reduktion des o-Nitrobenzoësäureäthylesters leicht zu erhaltende o-Hydroxylamino-benzoësäureester, $C_6H_4\langle^{NH(OH)}_{COOC_2H_5}$, liefert bei der Oxydation o-Nitrosobenzoësäure [1]).

**Darstellung der o-Hydroxylamino-benzoesäure**[2]) $C_6H_4\langle^{NH \cdot OH}_{COOH}$. Die Darstellung der Säure aus Nitrobenzoesäure ist erheblich schwieriger als die der meisten $\beta$-Arylhydroxylamine und erfordert genaue Einhaltung bestimmter Bedingungen.

167 g o-Nitrobenzoesäure werden in 1 l Wasser gelöst, mit etwa 157 g Bariumhydroxyd genau neutralisiert und auf 1,5 l verdünnt oder man löst 261,5 g nitrobenzoesaures Barium in 1,5 l Wasser. In beiden Fällen kühlt man die Flüssigkeit auf 10° ab, löst darin 75 g Salmiak und setzt dann im Laufe einer halben Stunde unter gutem Schütteln allmählich 150 g Zinkstaub hinzu. Durch äußere Kühlung wird dafür gesorgt, daß die Temperatur 20° nie übersteigt, und daß die Suspension grauweiß bleibt, wie bei der Darstellung des $\beta$-Phenylhydroxylamins. Luftzutritt oder höhere Temperatur hat gelbrote Färbung und eine quantitativ und qualitativ unbefriedigende Ausbeute zur Folge. Nach Zugabe allen Zinks schüttelt man, so lange die Temperatur steigt, noch weiter (etwa eine halbe Stunde), saugt schnell ab und spült mit Wasser von 30° nach, bis das mit Soda versetzte und filtrierte Waschwasser Fehlings Reagens nicht mehr reduziert. Filtrat samt Waschwasser werden sofort in 150 ccm durch Eisstückchen gekühlte, 25 %ige Salzsäure gegossen; die entstehende Fällung, die weiß sein soll, wird unter Lichtschutz abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet (etwa 90 g). Die Mutterlauge ergibt beim Ausäthern ungefähr weitere 15 g. Gesamtausbeute 65—70 % der Theorie. Aus Äther kristallisiert o-Hydroxylaminobenzoesäure in weißen, glasglänzenden Nadeln. Sie schmilzt[3]) bei 142,5° unter plötzlichem Aufsieden und wird sofort wieder fest; bei weiterem Erhitzen schwärzt sie sich.

**Ueberführung der o-Hydroxylamino-benzoesäure durch Eisenchlorid in o-Nitroso-benzoesäure**[4]). 20 g der Säure, in 60 g Alkohol gelöst, werden auf einmal in eine mit 300 g Eis versetzte Lösung von 70 g käuflichem Eisenchlorid in 500 g Wasser eingegossen. Die Flüssigkeit färbt sich tiefgrün und beginnt innerhalb weniger Minuten o-Nitrosobenzoesäure abzusetzen. Die allmählich sich ausscheidenden Kristalle wurden fraktionsweise gesammelt und umkristallisiert. Ausbeute 12,6 g reine Säure, das ist 63,8 % der Theorie.

*2. Die o-Nitrosobenzoësäure entsteht durch Oxydation des aus*

---

[1]) E. Bamberger und F. L. Pyman, B. 42, 2297 (1909).

[2]) Vgl. DRP. Nr. 89978 (K. 13399), Klasse 12, Kalle u. Co., Biebrich; Friedländer, Teerfarben, Bd. IV, 48.

[3]) Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen beziehen sich stets auf abgekürzte (Zinckesche) Thermometer. Der Schmelzpunkt hängt sehr vom Erhitzungstempo ab und kann auch niedriger gefunden werden. Kalle gibt ihn im Patent zu 119° an.

[4]) E. Fischer, B. 34, 2042 (1901); Ciamician und Silber, B. 35, 1081 (1902).

*Benzoinmonoxim durch Wasserabspaltung entstehenden Phenyloxindols mit Kaliumpermanganat*[1]):

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C = CH \\ \quad | \qquad\quad | \\ HO \cdot N - C_6H_4 \end{array} \longrightarrow C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown COOH \end{array}$$

Phenyloxindol — o-Nitrosobenzoësäure

**Darstellung von o-Nitrosobenzoësäure aus Phenyloxindol.** 9,5 g fein gepulvertes Phenyloxindol werden in 100 ccm 5 prozentiger Natronlauge durch Schütteln gelöst, wobei infolge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs eine dunkle Färbung der Flüssigkeit eintritt. Zu der in Eis gekühlten Lösung läßt man langsam eine ebenfalls abgekühlte Lösung von 20 g Permanganat in 1 l Wasser unter Schütteln zufließen. Die Einwirkung findet sofort statt, wobei Braunstein abgeschieden wird. Zum Schluß ist die Flüssigkeit schwach rötlich gefärbt. Man fügt etwas Alkohol hinzu, läßt etwa eine halbe Stunde stehen, bis die Färbung verschwunden ist, und filtriert. Die klare gelbe Lösung scheidet beim Versetzen mit Salzsäure ein dunkles Öl ab, welches sich bald in ein kristallinisches Pulver umwandelt. Seine Menge beträgt ungefähr 1,5 g. Dasselbe ist zum größten Teil Benzoylanthranilsäure. Das wäßrige Filtrat der Benzoylanthranilsäure enthält Benzoësäure und Nitrosobenzoësäure; dasselbe wird zehnmal mit viel Äther ausgeschüttelt. Aus der stark konzentrierten, ätherischen Lösung fällt die Nitrosobenzoësäure als sehr schwach gelb gefärbtes Pulver aus. Die Ausbeute beträgt 0,6 g.

Das Filtrat davon hinterläßt beim völligen Verdampfen 0,5 g Benzoësäure.

Die rohe Nitrosobenzoësäure wird in 40 Teilen siedendem absoluten Alkohol gelöst. Aus der grüngefärbten Lösung fällt die Säure beim mehrtägigen Stehen fast vollständig in ziemlich derben und nahezu farblosen Kristallen aus.

Im Kapillarrohr rasch erhitzt, färbt sie sich über 180° dunkel und schmilzt dann ganz unscharf gegen 210° unter totaler Zersetzung. Sie löst sich schwer in Äther und Benzol, leichter in heißem Alkohol und Eisessig. Die beiden letzten Lösungen sind grün gefärbt.

*3. o-Nitrosobenzoësäure entsteht nach Ciamician und Silber*[2]) *auch aus o-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluß des Lichtes:*

$$\begin{array}{c} C_6H_4 \cdot NO_2 \\ CHO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot NO \\ COOH \end{array}$$

o-Nitrobenzaldehyd — o-Nitrosobenzoësäure

Man benetzt mit einer gesättigten Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Benzol die Wände eines Kolbens in der Art, daß nach völliger Entfernung des Lösungsmittels dieselben gleichmäßig mit Kristallen bedeckt sind. Setzt man nun den zugeschmolzenen Kolben dem Lichte aus, so beobachtet man, daß die Kristalle nach und nach ihre lichtgelbe Farbe verlieren, undurchsichtig, grünlich und schließlich weiß werden. Behandelt man dann, wenn die Umwandlung vor sich gegangen zu sein scheint, — es dauert diese zirka zehn Tage — den Kolbeninhalt wieder mit Benzol in der Kälte, so bleibt fast die ganze Masse ungelöst, weil die entstandene o-Nitrosobenzoësäure in Benzol nur sehr wenig löslich ist.

Die Umwandlung des o-Nitrobenzaldehyds in o-Nitrosobenzoësäure vollzieht sich schneller bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels, wie z. B. von Benzol, Äther, Aceton.

Eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Benzol ist so empfindlich, daß eine halbe Stunde Belichtung genügt, um das ganze Rohr, in welchem sich die Lösung befindet, mit einem weißen, feinpulverigen, kristallinischen Niederschlag von o-Nitrosobenzoesäure zu erfüllen. Das so erhaltene Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert und ist dann völlig rein.

Diese Umlagerung ist eine der interessantesten bisher bekannten photochemischen Reaktionen.

Eine Lösung von s-o-Nitrovanillinmethyläther, in Benzol dem Sonnenlicht ausgesetzt, gibt 3,4-Dimethoxy-6-nitrosobenzoësäure[3]).

Sachs und Everding[4]) erhielten durch Einwirkung des Lichts auf den symmetrischen Trinitrobenzaldehyd durch intramolekulare Umlagerung eine

[1]) E. Fischer, B. 29, 2062 (1896).
[2]) Ciamician und Silber, B. 34, 2040 (1901); 35, 1080 (1902).
[3]) Corneliu und Sumuleanu, Ann. scien. de l'univ. de Jassy, 2, 139 (1902).
[4]) Sachs und Everding, B. 36, 962 (1903).

Substanz, die nach den Arbeiten von Ciamician und Silber eine 4-6-Dinitro-2-nitrosobenzoësäure vorstellen dürfte.

$$\text{sym. Trinitrobenzaldehyd (CHO; } O_2N, NO_2, NO_2) \longrightarrow \text{4,6-Dinitro-2-nitrosobenzoësäure (COOH; } O_2N, NO_2, NO_2)$$

1 g Trinitrobenzaldehyd wird in kaltem Benzol gelöst und im zugeschmolzenen Rohr drei Wochen dem Licht ausgesetzt. Es scheidet sich ein bräunlichgelber Niederschlag aus; durch Verdampfen des Benzols können noch weitere Mengen desselben Körpers gewonnen werden. Schmelzpunkt: 229° unter Zersetzung.

*3. Kernnitrosierung N-alkylierter Anthranilsäureester.* Eigentümlicher Weise gelingt es nicht, eine Anthranilsäure im Kern zu nitrosieren, wenn beide Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Alkyle ersetzt sind. So war es bis jetzt unmöglich die 5-Nitroso-N-dimethylanthranilsäure zu gewinnen. Es ist das Karboxyl in o-Stellung zu der basischen Gruppe der Grund dafür, daß die Nitrosogruppe nicht in den Kern eintreten kann.

Der die Einführung der Nitrosogruppe hindernde Einfluß des o-Substituenten verschwindet sofort, wenn ein Alkyl am Stickstoff durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird. So läßt sich die Monomethylanthranilsäure bequem und mit vorzüglicher Ausbeute zu einer 5-Nitrosoverbindung nitrosieren, wenn man die Nitrosierung in rauchender Salzsäure vornimmt. Beruht die Bildung der 5-Nitrososäure auf der primären Entstehung eines Nitrosamins, das dann umgelagert wird, so ist zu schließen, daß man das Nitrosamin der Methylanthranilsäure mit wäßriger (rauchender) Salzsäure in das Kernnitrosoderivat muß umwandeln können. Das hat das Experiment denn auch in der Tat ergeben: Houben konnte das 5-Nitrosoderivat aus dem Nitrosamin mit guter Ausbeute gewinnen.

Wie Houben und Brassert[1]) gezeigt haben, verliert die 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (I) beim Kochen mit Alkalien Methylamin, und es entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der p-Nitrophenol- oder p-Chinonoximkarbonsäure (II). Der Vorgang ist offenbar analog der durch Alkali zu bewirkenden Zersetzung des p-Nitrosodimethylanilins[2]).

$$\text{I} \quad ON-C_6H_3(-COOH)(-OH) \qquad \text{II} \quad HON=C_6H_3(-COOH)(=O)$$

**Kernnitrosierung der Methylanthranilsäure in salzsaurer Lösung, Darstellung von 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure[3]).** 20 g reine Methylanthranilsäure werden in einem Rundkolben in 150 ccm rauchender Salzsäure gelöst, was, wenn die Aminsäure fein zerrieben ist, keine Schwierigkeiten macht und unter Umständen auch durch gelindes Erwärmen unterstützt werden darf; hierbei ist indessen Sorge zu tragen, daß größere Mengen Chlorwasserstoff nicht entweichen. Man kühlt nun mit Eis-Kochsalz ab und versetzt allmählich mit 9.5 g, etwas mehr als der berechneten Menge, fein zerriebenen Natriumnitrits unter ständigem Umschütteln. Schließlich läßt man die Reaktionsflüssigkeit 24 Stunden an einem nicht zu warmem Orte, falls sich Anzeichen von Zersetzung zeigen, im Eisschrank stehen, kühlt sodann wieder mit Eis-Kochsalz und saugt den entstandenen gelben Niederschlag auf ein doppeltes, gehärtetes Filter ab. Es wird mit wenig eiskaltem Alkohol, darauf mit Äther

---

[1]) Houben und Brassert, B. 40, 4739 (1907).
[2]) A. Baeyer u. H. Caro, B. 7, 964 (1874).
[3]) Houben, Brassert u. Ettinger, B. 42, 2750 (1909); Houben, B. 42, 3188 (1909).

gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und gewogen, schließlich in einem Porzellanmörser mit etwa 300 ccm Wasser verrieben. Am besten setzt man dem Wasser etwas weniger als die berechnete Menge an Soda oder Natriumacetat zur Bindung der Salzsäure zu. Das gelbe Chlorhydrat verwandelt sich dabei in die prächtig smaragdgrüne 5-Nitroso-N-methylanthranilsäure, die abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Sie ist sofort rein. Ausbeute 75—80 % der theoretisch möglichen. Alkohol und Eisessig können als Kristallisationsmittel dienen. Auch heißes Wasser löst nicht unbeträchtlich.

**Darstellung der Chinonoximkarbonsäure**[1]. 10 g 5-Nitrosomethylanthranilsäure werden in einer Mischung von 50 ccm konzentrierter Natronlauge (40 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Lauge) mit 300 ccm Wasser in der Kälte gelöst und stehen gelassen. Die schwarzbraune Lösung färbt sich allmählich blutrot und nach zwei bis drei Stunden ist der größte Teil der Nitrososäure gespalten. Zur Sicherheit läßt man 12 Stunden stehen und fällt die intensiv nach Methylamin riechende Lösung unter guter Eiskühlung langsam mit verdünnter eiskalter Schwefelsäure. Die Chinonoximsäure scheidet sich meistens in schönen, blaugrünen, seideglänzenden Kristallen aus, die nach einiger Zeit abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen werden. Aus dem Filtrat kann durch Ausäthern nur noch wenig gewonnen werden. Die Säure wird im Vakuumexsikkator getrocknet, sodann aus trocknem Benzol umkristallisiert und so in schönen grünen Nadeln oder Schuppen erhalten. Die Ausbeute bleibt wenig hinter der quantitativen zurück.

Die p-Chinon-oxim-karbonsäure verhält sich bezüglich der Vereinigung mit farbstofferzeugenden Komponenten genau so, als wenn sie eine 5-Nitroso-salizylsäure der Formel

$$ON-C_6H_3(COOH)-OH$$

wäre. Das scheint von um so größerer Bedeutung zu sein, als es nach bisher gemachten Beobachtungen gelingt, unter gewissen Bedingungen die Salizylsäure direkt im Kern zur 5-Nitrososäure zu nitrosieren.

## C. Quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe.

R. Clausner[2]) hat gefunden, daß eine quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe durch *Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Nitrosoverbindungen* in vielen Fällen zu ermöglichen ist.

Beim Erwärmen vieler Nitrosoverbindungen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung werden nämlich für eine Nitrosogruppe zwei Atome Stickstoff entwickelt, entsprechend dem Schema:

$$R\cdot NO + C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 = R\cdot\overset{III}{N}< + C_6H_6 + H_2O + N_2.$$

Der Rest R·N: dürfte sich wahrscheinlich zu R·N:N·R verdoppeln.

Zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe wird das Volumen des mit Benzol und Wasserdämpfen völlig gesättigten Stickstoffes gemessen, der sich bei der Reaktion entwickelt. Der hierzu geeignete Apparat ist in Abbildung 15 und 16 dargestellt.

Ein 300 ccm fassender Reaktionskolben R (Abb. 15) ist mit einem seitwärts eingeschmolzenen Gasleitungsrohr G, einem Tropftrichter T mit kleinem Gummiballon zum Eindrücken der essigsauren Phenylhydrazinlösung und einem aufsteigenden Kühler versehen.

---

[1]) Houben und Kellner, B. 42, 2757 (1909).

[2]) Clausner, B. 34, 889 (1901); 35, 4280 (1902).

Nach dem Kühler ist noch ein mit Wasser gefüllter Liebigscher Kaliapparat angeschaltet, sodann folgt der bei volumetrischen Stickstoffmessungen allgemein übliche Absorptionsapparat. An letzterem ist statt einem Dreiweghahn ein Hahn mit zwei Parallelbohrungen (Abb. 16) angebracht, da hierdurch die Überführung des Stickstoffs in das Eudiometerrohr leichter vorgenommen werden kann.

0,1—0,2 g des Nitrosokörpers werden in den Kolben eingewogen und in 20—30 ccm Eisessig gelöst. Sodann wird der Apparat zusammengefügt und daraus die Luft durch mehrstündiges Einleiten eines langsamen Kohlensäurestromes verdrängt. Hierbei ist der Absorptionsapparat noch nicht eingeschaltet. Ist so die Luft zum größten Teile aus dem Apparat entfernt, muß man nunmehr den unteren Teil des Tropftrichters mit Kohlensäure füllen. Zu diesem Zweck verschließt man den Quetschhahn O und öffnet den Hahn des Tropftrichters, ohne jedoch den Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Hierdurch verdrängt die eintretende Kohlensäure langsam die Luft aus dem Tropftrichter. Die Kohlensäure kann aus dem Kippschen Apparat entnommen werden.

Abbildung 15.

Ist nunmehr der Apparat völlig mit einer Kohlensäureatmosphäre erfüllt, so schaltet man den Absorptionsapparat ein, der mit Kalilauge (2 : 3) gefüllt ist. Sodann wird durch den Trichter ein vier- bis fünffacher Überschuß an Phenylhydrazin, in 30—40 ccm konzentrierter Essigsäure gelöst, eingetragen und der Kolben schwach erwärmt, wobei nunmehr das Durchleiten von Kohlensäure unterbrochen wird.

Da im Innern des Apparates ein Überdruck herrscht, wird die Flüssigkeit aus dem Tropftrichter mittels eines Gummiballons in den Kolben gedrückt.

Alsbald beginnt eine lebhafte Gasentwicklung, und die Farbe der Flüssigkeit schlägt in rot um.

In der Regel ist die Reaktion nach wenigen (längstens zehn) Minuten beendet. Nur bei der Analyse von in Eisessig schwer löslichen Substanzen ist längeres Erhitzen notwendig.

Nach Beendigung der Reaktion läßt man im Kohlensäurestrom erkalten, um abermals den Stickstoff durch Kohlensäure zu verdrängen.

Sobald bei fünf Minuten langem Durchleiten im Absorptionsapparat keine Zunahme des Gasvolumens mehr zu konstatieren ist, kann man die Zuleitung der Kohlensäure abstellen.

Abbildung 16.

Der Stickstoff ist nun völlig mit Wasser-, teilweise mit Benzoldämpfen gesättigt.

Um das Gas in einen bestimmten Zustand zu bringen, sättigt man es völlig mit Benzoldämpfen, indem man unter Benützung des Hahnes mit zwei Parallelbohrungen einige Tröpfchen Benzol in das Eudiometerrohr eintreten läßt. Nach erfolgter Sättigung liest man das Stickstoffvolumen ab.

Die **Berechnung** geschieht nach der üblichen Formel:

$$P = \frac{3000 \cdot sV \cdot (b - \gamma\gamma)}{760 \cdot 28 \cdot (1 + \alpha t) g} = K \cdot \frac{V(b - \gamma\gamma)}{g(1 + \alpha t)}$$

In dieser Formel bedeutet:

P Prozente Nitrosogruppe in dem Untersuchungsobjekt.

V das abgelesene Volumen Stickstoff in Kubikzentimeter.

$\gamma\gamma$ Summe der Tensionen von Benzol- und Wasserdampf für die Temperatur t in Millimetern.
g Gewicht des Untersuchungsobjektes in Grammen.
t die Temperatur.
b Barometerstand in mm.

Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode sind noch nicht vollständig ermittelt; insbesondere steht die Prüfung der aliphatischen Nitrosokohlenwasserstoffe in dieser Richtung noch aus. Einstweilen ist folgendes festgestellt:

Der Reaktionsverlauf verbleibt auch dann ein quantitativer, wenn Substitutionsderivate von aromatischen Nitrosokörpern, wie Nitrososäuren, Nitrosoaldehyde und Polynitrosoderivate in Anwendung kommen. Es zeigte sich jedoch, daß Substanzen, die in Eisessig schwer löslich sind, zu völliger Beendigung der Reaktion eine längere Einwirkungsdauer erfordern.

Die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe in den Salpetrigsäureestern weicht in einigen Punkten von der beschriebenen Methode ab:

0,1—0,3 g des Salpetrigsäureesters, gelöst in Eisessig, werden vorsichtig in dem zur Analyse verwendeten, bereits S. 743f. beschriebenen und in Abb. 15 dargestellten Kölbchen mit 3 g einer essigsauren Lösung von Dimethylanilin und sodann mit 10—12 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt.

Nach vierstündigem Erhitzen im Wasserbade ist der Geruch des Esters vollständig verschwunden. Der nunmehr salzsaures Nitrosodimethylanilin enthaltenden Flüssigkeit wird zur Abstumpfung der Salzsäure die nötige Menge von kristallisiertem Natriumacetat zugesetzt und nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure die Bestimmung, wie beschrieben, durchgeführt.

Für die Analyse sehr flüchtiger Nitrite (Äthylnitrit) ist dieses Verfahren nicht verwendbar.

Die **Berechnung der Analyse** geschieht nach der Formel:

$$P = K\frac{V_t \times (-\gamma\gamma)}{g \times (1+\alpha t)}; \quad K = \frac{3000 \times 0 \cdot 0012562}{28 \times 760} = 0{,}0001770 \text{ g};$$

g Substanzmenge in Gramm.
p Prozente NO.
$V_t$ Volumen des N in Kubikzentimeter.
b Barometerstand.
t Temperatur.
$\gamma\gamma$ Tension von Wasser- und Benzoldampf in Millimeter.

Weder aliphatische, noch gewisse aromatische Nitrosamine (Nitrosodiäthylamin, Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon) gestatten den Nachweis der Nitrosogruppe nach Clausner oder nach Liebermann. Nitrosamine vom Typus des Diphenylnitrosamins lassen dagegen die Bestimmung derselben zu.

Die Reaktion versagt völlig bei Isonitrosoverbindungen (Oximen), die nicht tautomer reagieren können.

Zusammenfassend läßt sich bis jetzt sagen, daß die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nach dieser Methode nur in Verbindungen vom allgemeinen Typus $O=N\cdot C\langle^{CR_1}_{CR_2}$ möglich ist, wobei $R_1$ und $R_2$ beliebige Radikale oder Molekularkomplexe bedeuten.

## Verhalten der Nitrosokörper zur Reaktion mit Phenylhydrazin und zur Liebermannschen Reaktion.

Aus der nachfolgenden von Clausner mitgeteilten Tabelle ist ersichtlich, inwieweit sich verschiedene Arten von Nitrosoverbindungen mit Hilfe dieser und der Liebermannschen Reaktion (S. 719) charakterisieren lassen:

| Bindungsart der Nitrosogruppe | Reaktionen mit | |
|---|---|---|
| | Phenylhydrazin | Phenol + konz. Schwefelsäure |
| $O \cdot N \cdot C \begin{cases} CR_1 \\ CR_2 \end{cases}$ | Unmittelbare quantitative N-Entwicklung | Liebermannsche Reaktion positiv |
| Salpetrigsäureester ON · O · Alkyl | Mittelbare quantitative N-Entwicklung (nach Hinzufügen von Dimethylanilin) | Liebermannsche Reaktion positiv |
| Nitrosamine $ON \cdot N \begin{cases} R_1 \\ R_2 \end{cases}$ | Keine N-Entwicklung | Liebermannsche Reaktion positiv |
| Echte Isonitrosoverbindungen $HO \cdot N : C \begin{cases} R_1 \\ R_2 \end{cases}$ | Keine N-Entwicklung | Keine Liebermannsche Reaktion |
| Aliphatische Nitrosokohlenwasserstoffe $O : N \cdot C \begin{cases} C \\ C \\ H \end{cases}$ und $O : N \cdot C \begin{cases} C \\ C \\ C \end{cases}$ | In dieser Richtung noch nicht untersucht | Zeigen meistens (nicht immer) die Liebermannsche Reaktion |

# Die Hydroxylgruppe

bearbeitet von

**Dr. Joseph Gyr,**

Privatdozent an der Universität Freiburg (Schweiz).

(Mit 5 Abbildungen.)

**Die einwertige Hydroxylgruppe $-\overset{II}{O}H$ besteht aus dem zweiwertigen Sauerstoffatom, dessen eine Wertigkeit durch ein einwertiges Wasserstoffatom gesättigt ist.**

Im folgenden wird nur die an einem Kohlenstoffatom haftende Hydroxylgruppe behandelt, das entweder mit Wasserstoff oder mit einem anderen Kohlenstoffatom in Verbindung steht. Dieser Definition entspricht das **alkoholische** und das **phenolische** Hydroxyl.

Über die Alkoxylgruppe vgl. S. 595.

Über das an CO haftende Hydroxyl vgl. Karboxylgruppe S. 489 ff., ferner über Aldehyd- und Ketonalkohole S. 467 ff., über die SH-Gruppe S. 671.

## I. Erkennung.

### 1. Allgemeine Reaktionen der Hydroxylgruppe.

Zur Charakterisierung der Hydroxylgruppe benutzt man meistens die Bildung gut kristallisierender Säureester. Das gleiche Verfahren dient auch oft dazu, aus Gemischen mit andern Körpern eine hydroxylhaltige Verbindung zu isolieren. In dem Ester kann der eingetretene Säurerest nach der Verseifung mitunter qualitativ nachgewiesen werden (Essigsäure), oder man bestimmt durch eine Elementaranalyse die Zusammensetzung des Esters. Zu bemerken ist jedoch, daß auch Amine oder Merkaptane nach einigen der hier gebräuchlichen Methoden eine Einführung des Säurerestes erfahren können.

Außer dem Essigsäure- und Benzoesäureester kommen für die Charakterisierung der Hydroxylgruppe vor allem Kohlensäurederivate in Betracht. Daneben sind noch einige andere Reaktionen für den Nachweis verwendbar.

**a) Acetylieren.** Die bevorzugte Methode ist jene von Liebermann und Hörmann mittels Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder das Verfahren der Acetylierung durch Acetylchlorid (s. Karboxylgruppe S. 573). In dem

isolierten Ester, der selbstverständlich nicht durch Essigsäure verunreinigt sein darf, wird auf das Vorhandensein der Acetylgruppe geprüft, indem man mit Alkali verseift, das Verseifungsprodukt mit Schwefelsäure ansäuert, die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf übertreibt und durch ihre Reaktionen nachweist (Essigester, Kakodylgeruch, Rotfärbung mit Eisenchlorid).

**b) Benzoylieren.** (S. Karboxylgruppe S. 572.) Am meisten wird das Verfahren von Schotten-Baumann verwendet (Schütteln der hydroxylhaltigen Verbindung mit 10 %iger Natronlauge und Benzoylchlorid.) Für halogen- und stickstofffreie Substanzen dürfte es sich mitunter empfehlen, mit *p-Brombenzoylchlorid*[1]) oder *m-Nitrobenzoylchlorid*[2]) zu verestern und in den isolierten Produkten auf Brom bez. Stickstoff zu prüfen. Auch *Benzolsulfochlorid* kann sich dafür eignen.

**c) Die Bildung saurer Ester** mittels zweibasischer Säuren (Bernsteinsäure oder Phtalsäure) hat sich namentlich für die Isolierung und Charakterisierung der Terpenalkohole als zweckmäßig erwiesen. Besonders geeignet ist die Verwendung von *Phtalsäureanhydrid*[3]).

Zur **Ausführung der Reaktion** wird der Alkohol in ätherische Lösung gebracht und mittels Natrium in sein Alkoholat verwandelt. Bei weniger empfindlichen Alkoholen kann man Natrium auch direkt im Alkohol auflösen. Man trägt nun in die Lösung Phtalsäureanhydrid ein und läßt damit einige Tage stehen. Es bildet sich dabei das Natriumsalz des sauren Esters, welches mit Wasser dem Äther entzogen werden kann.

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O + NaOR = C_6H_4\left\langle{COOR \atop COONa}\right.$$

Durch alkoholisches Kali wird der Ester bei Zimmertemperatur verseift.

(Über die Verwendung von Phtalsäureanhydrid zur Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole s. S. 754.)

**d) Bildung von Urethanen (Karbamidsäureestern) $NH_2 \cdot COOR$.** Diese meist gut kristallisierenden Verbindungen entstehen durch Einwirkung von *Harnstoffchlorid* $NH_2 \cdot COCl$ oder dessen Derivaten auf hydroxylhaltige Verbindungen.

$$NH_2COCl + HOR = HCl + NH_2 \cdot COOR$$

Namentlich ist *Diphenylharnstoffchlorid* $(C_6H_5)_2NCOCl$ ein sehr gutes Reagens auf Phenole[4]).

***Darstellung von Diphenyl-harnstoffchlorid***[5]). 250 g Diphenylamin werden in 700 ccm Chloroform gelöst und 120 ccm wasserfreies Pyridin zugegeben. Diese Mischung kühlt man in einem Kolben auf 0° ab und leitet 147 g Phosgen ein. Man entnimmt dieses einer tarierten Bombe oder stellt es sich durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und rauchender Schwefelsäure her[6]). Nach 5—6 stündigem Stehen destilliert man das Chloroform aus dem Wasserbade ab und kristallisiert den Rückstand aus $1^1/_2$ l Alkohol um. Ausbeute 300 g Diphenylharnstoffchlorid, das nochmals aus Alkohol umkristallisiert wird. Schmp. 84°. Die Mutterlauge enthält salzsaures Pyridin.

**Anwendung des Reagens.** Man erwärmt die hydroxylhaltige Verbindung (es genügt 0,1 g für die Identifizierung) zur Bindung der entstandenen HCl (vgl.

---

[1]) F. Loring Jackson und G. W. Rolfe, Fr. 29, 358 (1890).

[2]) Claisen und Thompson, B. 12, 1943 (1879); V. Meyer und Altschul, B. 26, 2758 (1893).

[3]) Haller, C. r. 122, 865 (1896); C. 1896, I, 1197; Tiemann und Krüger, B. 29, 901 (1896); Stephan, J. pr. [2] 60, 248 (1899); vgl. auch Pickard und Littlebury, Soc. 91, 1978 (1907); Pickard und Kenyon, Soc. 91, 2059 (1907).

[4]) Vgl. J. Herzog, B. 40, 1831 (1907).

[5]) Michler, B. 8, 1665 (1875); 9, 396 (1876); Erdmann u. Huth, J. pr. 56, 7 (1907).

[6]) Erdmann, B. 26, 1993 (1893).

die Reaktionsgleichung) mit der vierfachen Menge Pyridin und der molekularen Menge Diphenylharnstoffchlorid eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, trocknet das erhaltene Produkt und kristallisiert es aus Ligroin oder Alkohol um.

**e) Phenylisozyanat. Bildung von Phenylkarbamidsäureestern $C_6H_5 \cdot NH \cdot COOR$**[1]. Phenylisozyanat $C_6H_5 \cdot N:CO$ reagiert mit Hydroxylverbindungen unter Bildung von leicht isolierbaren Phenylkarbamidsäureestern.

$$C_6H_5 \cdot N:CO + HOR = C_6H_5 \cdot NH \cdot COOR$$

**Ausführung der Reaktion.** Man mischt die hydroxylhaltige Substanz mit so viel Phenylisozyanat, daß auf je eine Hydroxylgruppe ein Molekül desselben kommt und erhitzt auf dem angewärmten Sandbade zum Sieden. Nach kurzem Erwärmen wäscht man mit absolutem Äther oder besser mit Benzol unangegriffenes Phenylisozyanat weg, trocknet, wäscht mit kaltem Wasser nach und kristallisiert aus Alkohol, Essigester oder Äther-Petroleumäther.

In anderen Fällen geht die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; mitunter ist aber auch längeres Erwärmen im Einschlußrohr erforderlich.

Abbildung 17. Apparat zur Gewinnung von Phenylisozyanat.
$A$ = Phosgenbombe. $B$ = Quecksilber-Sicherheitsflasche. $C$ = Leere Waschflasche als Schutz gegen das Zurücksteigen. $D$ = Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure. $E$ = Weithalsige tubulierte Retorte von 1 l Inhalt, mit Portionen von 100 g Anilinchlorhydrat beschickt. $F$ = Weithalsige tubulierte Vorlage von 1 l Inhalt. $G$ = Luftkühlrohr mit Chlorkalziumrohr.

***Darstellung von Phenylisozyanat***[2]. Mittels des von Henle angegebenen Apparates (Abb. 17) leitet man aus einer Phosgenbombe $A$ einen kräftigen Phosgenstrom über geschmolzenes Anilinchlorhydrat. Das Phosgen passiert ein T-Rohr, mit welchem eine Quecksilber-Sicherheitsflasche $B$ verbunden ist, dann zwei Waschflaschen $C$ und $D$, deren erste leer ist und als Schutz gegen das Zurücksteigen dient, während die zweite konzentrierte Schwefelsäure enthält. Durch ein weites Zuleitungsrohr gelangt der Gasstrom in die weithalsige tubulierte Retorte $E$ von 1 l Inhalt; letztere wird mit Portionen von 100 g Anilinchlorhydrat beschickt. Das Gaszuleitungsrohr endet über der Füllung. Die Retorte wird in einem Metallbade oder in Eisenfeilspänen erhitzt. Temperatur des Bades 280—320°.

Phosgen setzt sich mit Anilinchlorhydrat zu Phenylharnstoffchlorid um, das in der mit Wasser gekühlten Vorlage $F$ als schnell erstarrendes Öl sich ansammelt, während die frei werdende Chlorwasserstoffsäure durch das Luftkühlrohr $G$ und das damit verbundene Chlorkalziumrohr in den Abzug geleitet wird. Vorsicht!

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + COCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot COCl + 2HCl.$$

---

[1] A. W. Hofmann und Snape, B. 18, 518, 2428 (1885); Tessmer, B. 18, 968 (1885); Bloch, Bl. [3] 31, 49 (1904). Näheres siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 2. Auflage (1909) S. 542.

[2] Hentschel, B. 17, 1284 (1884); Henle, Anleitung f. d. organ. präparative Praktikum (1909) S. 86.

Aus dem in der Vorlage aufgefangenen Phenylharnstoffchlorid $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCl$ wird die Chlorwasserstoffsäure verjagt, sodann das Produkt aus einer Retorte rektifiziert. Siedep. 163°. Ausbeute 72 % der Theorie.

Phenylisozyanat ist in zugeschmolzenen Gefäßen aufzubewahren.

Bequem läßt sich Phenylisozyanat auch herstellen, indem man käufliches Phenylurethan $C_6H_5 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ mit Phosphorpentoxyd destilliert[1]).

f) **α-Naphtylisozyanat** $C_{10}H_7 \cdot N:CO$ scheint hin und wieder noch leichter kristallisierbare Urethane zu geben als Phenylisozyanat[2]). Jedoch ist hier eine längere Einwirkung der Komponenten, sei es bei gewöhnlicher Temperatur, sei es bei Wasserbadtemperatur, erforderlich.

***Darstellung von α-Naphtylisozyanat***[3]). Dieses Reagens läßt sich gewinnen, indem man eine 20 %ige Lösung von Phosgen in Toluol im Überschuß auf eine Lösung von α-Naphtylamin in Benzol einwirken läßt, Benzol und Toluol verjagt und den Rückstand im Vakuum destilliert.

g) **Karboxäthylisozyanat**, $OC:N \cdot COOC_2H_5$, ist ein sehr energisches Reagens auf Alkohole und Phenole; es entstehen bei der Einwirkung meist gut kristallisierende Ester der Iminodikarbonsäure[4]).

$$OC:N \cdot COOC_2H_5 + ROH = ROOC \cdot NH \cdot COOC_2H_5$$

h) **Die Ätherifizierung** ist namentlich in der Phenolreihe ein viel gebrauchtes Mittel zur Charakterisierung der Hydroxylgruppe. Meistens nimmt man die Einführung der Methylgruppe mittels *Alkylhalogenid* oder namentlich mit *Dimethylsulfat* vor, weniger gebräuchlich ist das Benzylieren mittels *Benzylchlorid* oder *Nitrobenzylchlorid* oder die Einführung der Dinitrophenylgruppe mittels des leicht reagierenden *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol*[5]). (Näheres s. Alkoxylgruppe S. 604.)

## 2. Reaktionen des alkoholischen Hydroxyls.

Außer den S. 747 ff. genannten Reaktionen, die sowohl Alkoholen wie Phenolen zukommen, sind noch einige für die Alkohole zu erwähnen.

a) **Chlorkalzium** kann mitunter dazu dienen, Alkohole zu isolieren oder zu charakterisieren; so wurde *Geraniol* oder *Rhodinal* durch die kristallinische Verbindung mit Chlorkalzium von andern Terpenalkoholen getrennt[6]).

b) **Jodwasserstoffsäure.** Wichtig für die Erkennung der Zusammensetzung der mehrwertigen Alkohole sind die durch Einwirkung von Jodwasserstoff entstehenden sekundären Monojodalkyle. Dieses Reagens wirkt nur zum Teil so, daß ein mittelständiges Hydroxyl durch Jod ersetzt wird; daneben macht sich sein reduzierender Einfluß geltend.

Man erhält aus *Glyzerin Isopropyljodid* $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$; auch höherwertige Alkohole geben sekundäre Jodide, so *Erythrit* $C_4H_6(OH)_4$ *2-Jodbutan*, *Mannit* $C_6H_8(OH)_6$ *2-Jodhexan* und *3-Jodhexan*. Im allgemeinen scheint demnach das β-ständige Jodatom am festesten zu haften.

c) **Aldehyde**[7]), z. B. *Formaldehyd* und namentlich *Benzaldehyd*, eignen

---

[1]) H. Goldschmidt, B. 25, 2578 Anmerkung (1892).

[2]) Willstätter und Hocheder, A. 354, 253 (1907).

[3]) Vittenet, Bl. [3] 21, 957 (1899).

[4]) Diels, B. 36, 740 (1903); Diels u. Wolf, B. 39, 686 (1906); Diels u. Jacoby, B. 41, 2397 (1908).

[5]) Willgerodt, B. 12, 762 (1879).

[6]) Jacobsen, A. 157, 234 (1871).

[7]) E. Fischer, B. 23, 3685 (1890); 27, 1530 (1894); A. 270, 82, 99 (1892); E. Fischer u. Stahel, B. 24, 536 (1891); Schulz u. Tollens, A. 289, 20 (1896); Weber u. Tollens, B. 30, 2510 (1897); Simonet, Bl. [3] 29, 503 (1903).

sich ebenfalls sehr gut zur Charakterisierung und Isolierung mehrwertiger Alkohole, indem sie beim Digerieren damit in Gegenwart starker Salzsäure oder Schwefelsäure acetalartige Verbindungen geben, die kristallisierbar, in Wasser wenig löslich, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wieder in die Alkohole und Aldehyde spaltbar sind. So liefert *Erythrit* mit Benzaldehyd *Dibenzalerythrit* $C_4H_6\left(\begin{matrix}\cdot O \\ \cdot O\end{matrix}\!\!>CH \cdot C_6H_5\right)_2$. (Vgl. S. 432 f.)

Auch isomere Polyalkohole können Produkte verschiedener Zusammensetzung geben. *Mannit* liefert z. B. eine *Tribenzal*verbindung, der isomere *Sorbit* unter den gleichen Bedingungen eine *Dibenzal*verbindung; *Mannit* und *Sorbit* geben *Triformal*verbindungen, der isomere *Dulcit* eine *Diformal*verbindung[1]).

Aceton reagiert ähnlich wie die Aldehyde[2]).

d) Mit **organischen Säurechloriden** erreicht man bei zweiwertigen Alkoholen eine Acylierung des einen Hydroxyls, während das zweite durch Chlor ersetzt wird[3]).

$$\underset{\text{Glykol}}{HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH} + 2\,CH_3 \cdot COCl = \underset{\text{Äthylenacetochlorhydrin}}{Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2O \cdot COCH_3} + CH_3 \cdot COOH + HCl$$

e) Über die **Wasserabspaltung** der Glykole beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln s. S. 803.

f) **Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$.** (Vgl. S. 435 f., 469 f.) Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin reagieren jene Hydroxylgruppen, die sich in $\alpha$-Stellung zu einer Karbonylgruppe befinden, also die $\alpha$-Oxyaldehyde und $\alpha$-Oxyketone [$\cdot CH(OH) \cdot CO \cdot$] wie die Karbonylgruppe selbst infolge vorangehender Oxydation; es entstehen Diphenylhydrazone, sogenannte Osazone, kristallisierende Verbindungen.

Aus *Glykolylaldehyd* $CH_2(OH) \cdot CHO$ entsteht *Glyoxalosazon* (I), aus *Dimethylketol* $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ das *Diacetylosazon* (II).

$$\text{I.}\ \begin{matrix} CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \dot{} \\ CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} CH_3 \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \dot{} \\ CH_3 \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Wichtig sind diese Verbindungen zur Charakterisierung der *Aldopentosen,* sowie der *Aldo-* und *Ketohexosen.*

Darstellung von Phenylglukosazon siehe Aldehyd- u. Ketongruppe Bd. II, S. 469. Siehe ebenda S. 471 die Verwendung von *$\alpha$-Methylphenylhydrazin* zum Nachweis der Ketosen.

g) **Liebens Jodoformreaktion**[4]). Ein viel verwendetes und sehr empfindliches Reagens auf Äthylalkohol ist Jod in alkalischer Lösung. Es entsteht Jodoform.

$$C_2H_5OH + 8J + 6KOH = CHJ_3 + H \cdot COOK + 5KJ + 5H_2O.$$

Man versetzt die zu prüfende warme Flüssigkeit mit einigen Körnchen Jod (oder etwas Jodjodkaliumlösung) und so viel Kalilauge, daß gerade Entfärbung eintritt. Kleinere Mengen des gebildeten Jodoforms werden leicht am Geruch oder an den nach einiger Zeit auftretenden gelben, mikroskopischen Kriställchen (sechsseitige Tafeln oder sechsstrahlige Sternchen) erkannt. Bei erheblichen Mengen Alkohol entsteht der Niederschlag sofort, bei 1000facher Verdünnung in der ersten halben Stunde, bei 2000facher Verdünnung nach mehrstündigem Stehen.

---

[1]) Meunier, A. ch. [6] 22, 412 (1891); Lobry de Bruyn und van Ekenstein, R. 18, 151 (1899).

[2]) E. Fischer, B. 28, 1167 (1895); A. Speier, B. 28, 2531 (1895).

[3]) Laurenço, A. ch. [3] 67, 259 (1863). [4]) Lieben, A. Spl. 7, 218, 377 (1870).

Die Reaktion tritt jedoch nicht nur mit Äthylalkohol ein, sondern auch mi gewissen andern Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern, wie z. B. mit sekundärem Butylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Acetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$, Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, gewöhnlicher Milchsäure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, Essigsäureäthylester $CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ u. a.

Für das Zustandekommen der Reaktion ist nach Lieben die Anwesenheit der Gruppen $CH_3 \cdot CH(OH)$— oder $CH_3 \cdot CO$— erforderlich.

### 3. Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole.

Die Mittel zur Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole sind ziemlich zahlreich.

**a) Oxydation.** In der Oxydation haben wir ein Mittel zur Unterscheidung der Alkoholnatur. Primäre Alkohole liefern bei der Oxydation Aldehyde (I) und weiter Karbonsäuren von gleichem Kohlenstoffatomgehalt (II); sekundäre Alkohole werden zunächst zu Ketonen von gleicher Kohlenstoffatomzahl oxydiert (III); weitere Oxydation führt zu Spaltungsprodukten (IV); bei tertiären Alkoholen bewirkt Oxydation sofort einen Zerfall unter Bildung von Oxydationsprodukten geringeren Kohlenstoffatomgehaltes.

Alles Nähere ist unter „Oxydation" nachzulesen, wofür folgende Hinweise dienen mögen:

I. $CH_2OH \rightarrow CHO$ (S. 16—20).
II. $CH_2OH \rightarrow COOH$ (S. 22—22); ferner „Karbonylgruppe" S. 514 ff.
$CHO \rightarrow COOH$ (S. 20—27).
III. $CH(OH) \rightarrow CO$ (S. 31—38).
IV. S. 87 unter 6.

Brauchbar ist zur Charakterisierung der Alkohole auch die Oxydation derselben durch **katalytische Abspaltung von Wasserstoff** beim Überleiten ihres Dampfes über reduziertes Kupfer bei 300°[1]. Primäre Alkohole zerfallen in Wasserstoff und *Aldehyd* (nachzuweisen mit Caroschem Reagens 2. Bd. 39), sekundäre in Wasserstoff und *Keton* (zu charakterisieren mittels Semikarbazid, s. S. 437), tertiäre in Wasser und *Alkylene* (zu kennzeichnen durch Entfärbung von Brom). (Vgl. „Katalyse" Band II S. 287.)

Auch das **Neßler-Reagens** eignet sich als Oxydationsmittel zur Unterscheidung von Alkoholen. Dasselbe wird nämlich durch primäre und sekundäre Alkohole reduziert, nicht aber durch solche mit tertiärem Hydroxyl[2].

**b) Reduktion**[3]. Wird ein tertiärer Alkohol mit seinem doppelten Gewichte Zinkstaub $^1/_2$—4 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 220—230° erwärmt, so erhält man ein sauerstofffreies Reduktionsprodukt, das durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Ausäthern und Fraktionieren gereinigt werden kann. Primäre und sekundäre Alkohole bleiben unverändert oder reagieren sehr träge. (Vgl. 2. Bd. 139.)

**c) Überführung in Nitroverbindungen und Behandeln dieser mit salpetriger Säure**[4]. Die aliphatischen Alkohole aller drei Klassen lassen sich

---

[1]) Sabatier und Senderens, Bl. [3] 33, 263 (1905); Mailhe, Ch. Z. 32, 229 (1908).
[2]) Rosenthaler, Ar. 244, 373 (1906); C. 1906, II, 1628.
[3]) Semmler, B. 27, 2520 (1894); 33, 776 (1900); Gandurin, B. 41, 4359 (1908).
[4]) V. Meyer mit Demole, Locher, Tscherniak, Constam, A. 171, 1 (1874); 175, 88, 142 (1875); 180, 111, 155 (1876); 214, 329 (1882).

durch Einwirkung von Jod und rotem Phosphor in die Halogenalkyle überführen. Mit Silbernitrit behandelt geben die letzteren die entsprechenden Nitrosoverbindungen und diese bei der Einwirkung von salpetriger Säure entweder Nitrolsäuren (aus den primären Nitroverbindungen) (I.) und Pseudonitrole (aus den sekundären Nitroverbindungen) (II.), während die tertiären Nitroverbindungen nicht weiter reagieren. Die Nitrolsäuren zeichnen sich durch die blutrote Färbung ihrer alkalischen Lösung aus, die Pseudonitrole sind im flüssigen oder gelösten Zustande intensiv blau gefärbt, im festen Zustande farblos. (Vgl. auch 2. Bd. 716, 722.)

$$\text{I. } R\cdot CH_2\cdot OH \xrightarrow{P+J} R\cdot CH_2J \xrightarrow{AgNO_2} R\cdot CH_2NO_2 \xrightarrow{HNO_2} R-C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NO_2\end{matrix}$$

Nitrolsäure

$$\text{II. } \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot OH \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CHJ \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CHNO_2 \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown NO_2\end{matrix}$$

Pseudonitrol

$$\text{III. } \begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\!\!>\!CJ \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\!\!>\!C\cdot NO_2$$

**Ausführung der Reaktion.** Von dem aus dem Alkohol gewonnenen Jodid läßt man 0,3—0,5 g (bei höhermolekularen Verbindungen bis 1 g) zu etwa der doppelten Menge trockenen und fein gepulverten Silbernitrits, das vorher mit dem gleichen Volumen reinen Sandes gemengt war, zufließen. Es tritt Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Zweckmäßig befindet sich das Gemisch in einem kleinen Destillierkölbchen, aus welchem man das Reaktionsprodukt über freier Flamme abdestilliert. Man schüttelt das Destillat mit der dreifachen Menge einer Lösung von Kaliumnitrit in konzentrierter Kalilauge zirka eine Minute lang, versetzt mit etwas Wasser und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu. Lag ursprünglich ein primärer Alkohol vor, so färbt sich die Lösung orangerot bis tief dunkelrot; die Färbung verschwindet beim Ansäuern und tritt bei Alkalizusatz wiederum ein. (*Nitrolsäure* resp. *erythronitrolsaure Salze*)[1]. — War der ursprüngliche Alkohol ein sekundärer, so erhält man beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine Blaufärbung oder Blaugrünfärbung, welche beim Schütteln mit Chloroform in die Chloroformschicht übergeht *(Pseudonitrole)*. — Tritt keine Färbung ein, so war der angewandte Alkohol ein tertiärer.

In der Reihe der primären Alkohole erhielt man auch noch von den Verbindungen mit 16 Kohlenstoffatomen positive Resultate, in der Reihe der sekundären Alkohole nur bis einschließlich der Amylalkohole.

**d) Phosphortrichlorid**[2]. Läßt man unter Kühlung einen primären Alkohol in die äquivalente Menge Phosphortrichlorid eintropfen, beendigt die Reaktion auf dem Wasserbade und destilliert, so erhält man im wesentlichen *Alkyl-phosphorigsäure-chlorid*,

$$PCl_3 + R\cdot CH_2\cdot OH = HCl + PCl_2\cdot OCH_2R,$$

das sich mit Wasser unter Bildung von phosphoriger Säure und Alkohol zersetzt. — Sekundäre Alkohole bilden bei der gleichen Behandlung zum größten Teil ungesättigte Kohlenwasserstoffe neben Salzsäure und salpetriger Säure,

$$PCl_3 + 3\,CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3 = 3\,CH_3\cdot CH:CH_2 + 3\,HCl + P(OH)_3,$$

tertiäre Alkohole beinahe quantitativ die entsprechenden Alkylchloride.

**e) Brom**[3]. Primäre aliphatische Alkohole reagieren mit Brom verhältnismäßig schwach; Propylalkohol gibt beim Erwärmen mit Brom *Dibrom-*

---

[1] Graul und Hantsch, B. 31, 2854 (1898).
[2] Menschutkin, A. 139, 343 (1866); Jaroschenko, C. 1897, II, 334.
[3] Henry, C. 1906, II, 1109.

*propionaldehyd*. Sekundäre Alkohole reagieren explosionsartig, ohne primäre Entwicklung von Bromwasserstoff; Isopropylalkohol liefert so *Isopropylbromid* und *Acetylbromoform* $CH_3 \cdot CO \cdot CBr_3$. Tertiäre Alkohole reagieren selbst im Sonnenlicht schwach, erst in der Wärme lebhaft; tertiärer Amylalkohol führt zu *Dibromamylen* $(CH_3)_2 : CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$.

Bei Zimmertemperatur mit Brom und reinem Schwefelkohlenstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit mehrere Stunden stehen gelassen, vermögen die tertiären Alkohole durch Abspaltung von naszierendem Sauerstoff den Schwefelkohlenstoff zu Schwefelsäure zu oxydieren, welche beim Ausschütteln des Gemisches mit Wasser und Versetzen mit Bariumnitrat als Bariumsulfat nachzuweisen ist[1]).

**f) Salpetersäure**[2]). Absolute Salpetersäure erzeugt aus primären Alkoholen Alkylnitrate, oxydiert sekundäre zu Ketonen, die z. T. in *α-Diketonmonoxime* $R \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH)R'$ übergehen und zerstört tertiäre Alkohole vollständig.

1 ccm des Alkohols wird mit Salpetersäure übergossen, dann mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Man läßt die ätherische Lösung verdunsten, löst den Rückstand in Alkohol und versetzt mit einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge. Bei Anwesenheit von sekundären Alkoholen (nicht aber primären) scheiden sich gelbe, prismatische Kristalle ab.

**g) Merkurisulfat**[3]). Tertiäre Alkohole gehen leicht durch Wasserabspaltung in Alkylene über (vgl. S. 803); die letzteren vereinigen sich mit Merkurisulfat zu Verbindungen des Typus $C_nH_{2n}(SO_4 : Hg_2 : O)_3$, die gelb oder rötlich gefärbt sind.

Das **Reagens von Denigès**, dessen man für diese Reaktion bedarf, wird durch Vermischen von 50 g Quecksilberoxyd mit 200 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser bereitet. — Erhitzt man einige Tropfen des tertiären Alkohols, z. B. Trimethylkarbinol, mit einigen Kubikzentimetern des Reagens 2—3 Minuten zum Kochen, so entsteht der gefärbte Niederschlag. Gleicherweise reagieren die Ester der tertiären Alkohole, indem sie zuerst die Säurereste abspalten.

Primäre und sekundäre Alkohole, welche weniger leicht Alkylene bilden, zeigen die Reaktion nicht; eine Ausnahme macht Isopropylalkohol bei längerem Kochen. Die Reaktion versagt bei jenen tertiären Alkoholen, die keine Alkylene bilden, wie Triphenylkarbinol.

**h) Acetylchlorid**[4]). Behandelt man die Alkohole mit Acetylchlorid $CH_3 \cdot COCl$, so geben die primären und sekundären die entsprechenden Ester der Essigsäure; die tertiären Alkohole werden hingegen leicht in tertiäre Alkylchloride verwandelt.

**i) Phtalsäureanhydrid**[5]). Primäre Alkohole bilden durch einstündiges Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid und einem Lösungsmittel (Benzol) quantitativ saure Ester.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + R \cdot CH_2OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOCH_2R\\COOH\end{matrix}\right.$$

[1]) Hell und Urech, B. 15, 1249 (1882).
[2]) Bouveault, Bl. [3] 29, 956 (1903); Chancel, Bl. [2] 43, 614 (1885).
[3]) Denigès, C. r. 126, 1145, 1277 (1898); C. 1898, I, 1166, 1309.
[4]) Henry, C. 1906, I, 997; II, 747.
[5]) Stephan, J. pr. [2] 60, 248 (1899); vgl. jedoch Willstätter und Hocheder, A. 354, 249 (1907).

Der Ester ist in verdünnter Sodalösung löslich; durch Verseifen der wäßrigen Lösung mit Alkali und Übertreiben mit Wasserdampf kann der primäre Alkohol zurückgewonnen werden.

Sekundäre Alkohole reagieren leicht erst bei Fortlassung des Verdünnungsmittels und Erhitzen auf 110—120°.

Tertiäre Alkohole reagieren nicht.

**k) Xanthogensäure-Reaktion** [1]. Diese wurde zur Erkennung der Natur der Terpenalkohole vorgeschlagen. Die letzteren gehen bei der Einwirkung von metallischem Natrium (oder Kalium), Schwefelkohlenstoff und Methyljodid in Xanthogensäureester über. Leiten sich diese Ester von primären und sekundären Alhoholen ab, so sind sie beständig und lassen sich isolieren; die Ester der tertiären Alkohole hingegen zersetzen sich schon im Entstehungszustande unter Bildung der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Z. B. wurde durch diese Reaktion das *Guajol* als tertiärer Alkohol näher charakterisiert.

$$\underset{\text{Guajol}}{C_{15}H_{25}\cdot OH} \rightarrow \underset{\text{Guajylxanthogensäureester}}{C_{15}H_{25}O\cdot CS\cdot SCH_3} \rightarrow \underset{\text{Guajen}}{C_{15}H_{24}} + CSO + CH_3SH$$

**Ausführung der Reaktion.** In die Lösung von 20 g Guajol in 100 g Xylol die in einem auf 100—120° erwärmten Ölbade sich befindet, werden 5 g Kalium (theoretische Menge 3,5 g) allmählich in kleinen Portionen innerhalb zirka einer Stunde eingetragen. Dann wird die Lösung gekocht, wobei die theoretische Kaliummenge innerhalb einer Stunde in Lösung geht. Zu der erhaltenen, mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers verdünnten Alkoholatlösung werden 14 g Schwefelkohlenstoff (theoretische Menge 7 g) langsam zugegeben; die Reaktionsmasse färbt sich gelb und nimmt breiige Konsistenz an (Bildung von $C_{15}H_{25}O\cdot CS\cdot SK$ guajylxanthogensaures Kalium). Das letztere Salz erwärmt man mit 16 g Methyljodid (theoretische Menge 12,8) zwei Stunden auf dem Wasserbade. Das Jodkalium saugt man rasch ab, verjagt Xylol und Äther im Vakuum und destilliert das aus dem Guajol gebildete Guajen über. Aus dem Destillat läßt man durch längeres Stehen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre unverändertes Guajol auskristallisieren, filtriert ab und fraktioniert das Guajen bei 123—125°.

**l) Kolorimetrische Methode** [2]. p-Phenylhydrazin-sulfosäure verbindet sich mit Alkoholen der aliphatischen Reihe bei Luftzutritt und Gegenwart von viel Alkali zu roten, leicht löslichen Farbstoffen. Verwendet man von den verschiedenen Alkoholen $^1/_{500}$- und $^1/_{1000}$-Normallösungen, so zeigen die primären intensive Färbungen, während die sekundären und tertiären sich wenig von einer bereitgehaltenen Kontrollösung unterscheiden.

**Ausführung der Reaktion.** Man fertigt sich zunächst von den zu vergleichenden Alkoholen $^n/_{100}$-Lösungen, füllt in eine bereit gehaltene Serie von sog. 200 g-Gläsern mit weiter Offnung 10 bez. 20 ccm und ergänzt mit Wasser auf 100 ccm, so daß man mit $^n/_{1000}$- bez. $^n/_{500}$-Lösungen arbeitet.

Anderseits macht man sich eine Lösung von p-Phenylhydrazinsulfosäure (7,2 g Phenylhydrazinsulfosäure, 20 ccm Wasser und 1 ccm 33 %ige Natronlauge). Von dieser Lösung fügt man je 1 ccm zu je 100 ccm der $^n/_{1000}$- bez. $^1/_{500}$-Alkohollösung, sodann gleich nach Zugabe noch je 25 ccm 33 %ige Natronlauge und schüttelt innerhalb der ersten zwei bis drei Stunden alle 15 Minuten um.

Nach 7—8 Stunden vergleicht man die zu prüfenden Alkohole mit einem Kontrollansatz, der aus destilliertem Wasser ebenfalls unter Zusatz der genannten Menge Phenylhydrazinsulfosäure und Natronlauge bereitet wurde.

**m) Esterifizierungsgeschwindigkeit** [3] (vgl. Karboxylgruppe S. 502). Vermischt man äquimolekulare Mengen Alkohol und Essigsäure und erhitzt das

---

[1] Gandurin, B. 41, 4362 (1908); Tschugaeff, B. 32, 3332 (1899).

[2] L. Wacker, B. 42, 2675 (1909).

[3] Menschutkin, A. 195, 334 (1879); 197, 193 (1879); B. 13, 1812 (1880); vgl. dazu A. Michael und Wolgast, B. 42, 3157 (1909); B. N. Menschutkin, B. 42, 4020 (1909).

Gemisch in geschlossenen Röhren auf 155°, so findet man nach bestimmten Zeiten bei primären, sekundären und tertiären Alkoholen ungleiche Mengen Alkohol verestert. Die Bestimmung erfolgt durch Titration der unveränderten Essigsäure.

Weitaus am raschesten wird der Methylalkohol verestert; es folgen die andern primären, dann die sekundären Alkohole; am langsamsten reagieren die tertiären Alkohole, welch letztere übrigens leicht in Wasser und Alkylene zerfallen und deshalb weniger exakte Zahlen geben.

Bezeichnet man als Anfangsgeschwindigkeit die in Prozenten ausgedrückte Menge Alkohol (oder Säure), welche nach einer Stunde verestert wird, als Grenzwert die nach 120 Stunden veresterte Alkohol-(Säure-)menge, so ergeben sich für die verschiedenen Alkohole folgende Zahlen:

| Alkohole. | Anfangsgeschwindigkeit | Grenzwert |
|---|---|---|
| Primäre | | |
| $CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot CH_2OH$ | 46,7 | 66,6 |
| $R_2CH \cdot CH_2OH$ | 44,4 | 67,4 |
| $C_nH_{2n-1}OH$ | 35,7 | 59,4 |
| $C_nH_{2n-3}OH$ | 20,5 | — |
| $C_nH_{2n-7}OH$ | 38,6 | 60,8 |
| Sekundäre | | |
| $C_nH_{2n+1}OH$ | 16,9—26,5 | 58,7—63,1 |
| $C_nH_{2n-1}OH$ | 15,1 | 52,0—61,5 |
| $C_nH_{2n-3}OH$ | 10,6 | 50,1 |
| $C_nH_{2n-7}OH$ | 18,9 | — |
| $C_nH_{2n-15}OH$ | 22,0 | — |

| Alkohole. | Anfangsgeschwindigkeit | Grenzwert |
|---|---|---|
| Tertiäre | | |
| $C_nH_{2n+1}OH$ | 0,9—2,2 | 0,8—6,6 |
| $C_nH_{2n-1}OH$ | 3,1 | 0,5—7,3 |
| $C_nH_{2n-3}OH$ | — | 3,1—5,4 |
| $C_nH_{2n-7}OH$ (Phenole) | 0,6—1,5 | 8,6—9,6 |
| $C_nH_{2n-13}OH$ | — | 6,2 |
| Glykole | | |
| primäre | 42,9—49,35 | 3,9—60 |
| primär-sekundäre | 36,4 | 50,8 |
| sekundäre | 17,8 | 32,8 |
| tertiäre | 2,6 | 5,9 |

n) **Gefrierpunktserniedrigung**[1]. Wie andere hydroxylhaltige Körper (Phenole, Säuren, Oxime) zeigen auch die Alkohole in hydroxylfreien Lösungsmitteln (Benzol) bei wachsender Konzentration ein den normalen Wert immer mehr übersteigendes Molekulargewicht. Diese „Assoziation" zu komplexen Molekülen drückt sich bei den primären Alkoholen am stärksten aus, am wenigsten bei den tertiären.

o) **Dampfdichte**[2]. Tertiäre und sekundäre Alkohole weisen bei höheren Temperaturen Anomalien der Dampfdichte auf (Bestimmung nach V. und C. Meyer [1. Bd. 92]). Die tertiären Alkohole (bis zur Reihe $C_{12}$) zeigen nur die Hälfte des Molekulargewichts beim Siedepunkt des Naphtalins (218°) infolge Zerfalls in Wasser und Alkylene; die sekundären Alkohole (bis $C_9$) ebenso, jedoch erst beim Siedepunkt des Anthrazens (360°); primäre Alkohole (bis $C_7$) bleiben bei diesen Temperaturen unzersetzt.

### 4. Reaktionen der Enole und der Triphenylkarbinole.

An dieser Stelle mögen in Kürze die Reaktionen zweier Körperklassen erwähnt werden, welche den Alkoholen zuzuzählen sind, die jedoch ihres eigentümlichen Verhaltens wegen eine besondere Besprechung erfordern.

---

[1] Biltz, Ph. Ch. 29, 249 (1899); C. 1899, II, 243.

[2] Kling und Viard, C. r. 138, 1172 (1904); C. 1904, II, 154; Kling, Bl. [3] 35, 460 (1906).

## 1. Die Enole[1]).

Es kommt ihnen die ungesättigte hydroxylhaltige Atomgruppe $>C:C(OH)-$ zu, welche als die „desmotrope" Form des Atomkomplexes $>CH-CO-$ aufzufassen ist.

Es gibt nun Verbindungen, welchen die erstere Atomlagerung, die auch $\alpha$- oder aci- oder Enolform genannt wird, zuzuschreiben ist, welche aber leicht in Verbindungen der $\beta$- oder pseudo- oder Ketoform übergehen, wie sie auch umgekehrt aus den letzteren mitunter entstehen können. (Vgl. 2. Bd. 446.)

### A. Reaktionen der aci-(Hydroxyl-)Form.

**a) Phenylisozyanat**[2]) (vgl. S. 749), welches jedoch, um zuverlässige Resultate zu geben, ohne Lösungsmittel und bei gewöhnlicher Temperatur zur Verwendung kommen soll; es bildet *Urethane.*

**b) Säurechloride**[3]) (Phosphorchloride, Acetylchlorid, Benzoylchlorid); sie werden in trockenem Benzol und in der Wärme angewandt. Es entstehen Halogenverbindungen bez. Ester von ungesättigtem Charakter.

**c) Eisenchlorid**[4]), welches mit Enolkörpern eine rote, violette oder blaue Farbe gibt. Die Reaktion tritt im Unterschied zu den Phenolen auch in organischen Lösungsmitteln auf. Bei sehr labilen Substanzen verwendet man möglichst wenig dissoziierende Lösungsmittel (Benzol, Chloroform, Aceton).

**d) p-Nitro-anti-diazobenzolhydrat**[5]) gibt mit Enolverbindungen einen *Azokörper,* während die isomere Ketoform nicht reagiert. Man bringt die beiden Komponenten in äquimolekularen Mengen in alkoholischer Lösung und bei Temperaturen unter 0° zur Reaktion.

**e) Tetranitromethan**[6]), in welchem sich die aci-Formen, wie im allgemeinen die ungesättigten Verbindungen, mit gelber Farbe lösen.

### B. Reaktionen der Keto-(Pseudo-)Form.

(Vgl. 2. Bd. 429ff.)

## 2. Die Triphenylkarbinole.

Sie zeigen ein von den andern Alkoholen stark abweichendes Verhalten. Sie besitzen schwach basische Eigenschaften und zeichnen sich ferner durch große Beweglichkeit des Hydroxyls aus. Es mögen hier die Reaktionen des Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3OH$ erwähnt werden, welche vielfach auch an seinen Derivaten konstatiert wurden.

**a) Salzbildung.** Triphenylkarbinol geht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff z. B. in seine benzolische oder ätherische Lösung quan-

---

[1]) Eine eingehendere Behandlung siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 2. Aufl., 1909, S. 493.

[2]) H. Goldschmidt und Meißler, B. 23, 257 (1890); W. Wislicenus, A. 291, 198 (1896); Knorr, A. 303, 141 (1898); Michael, J. pr. [2] 42, 19 (1890); B. 38, 22 (1905); Diekmann, B. 37, 4627 (1904); H. Goldschmidt, B. 38, 1096 (1905).

[3]) Hantzsch, B. 32, 586 (1899).

[4]) Claisen, A. 281, 340 (1894); W. Wislicenus, B. 28, 769 (1895); A. 291, 173 (1896); B. 32, 2837 (1899); Traube, B. 29, 1717 (1896); Knorr, A. 306, 376 (1899); Rabe, A. 313, 180 (1900); 332, 27 (1904).

[5]) Dimroth, B. 40, 2404 (1907).

[6]) Ostromißlensky, B. 43, 197 (1910); vgl. Werner, B. 42, 4324 (1909).

titativ in Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3Cl$ über [1]. Letzteres wird durch heißes Wasser rasch in das Karbinol zurückverwandelt [2]. Das Chlorid setzt sich mit Silbersalzen um; es gibt z. B. mit Silberchromat das Triphenylmethylchromat $[(C_6H_5)_3C]_2CrO_4$.

Mit konzentrierter Schwefelsäure geht es gefärbte unbeständige Verbindungen ein, welche durch Einführung von Methoxygruppen in den Benzolkern, namentlich in p-Stellung, beständiger werden [3]. Durch Zusatz von Wasser oder wäßrigem Alkohol zu der mit Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung verschwindet die Färbung.

Mit Bisulfiten entstehen Salze der *Triphenylmethylsulfosäure* $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot SO_3Na$.

**b) Reduktion.** Zink und Eisessig reduzieren leicht zu Triphenylmethan [4]. Bloßes Kochen mit alkoholischer Salzsäure reduziert einige Triphenylkarbinole ebenfalls zu den entsprechenden Methanen [5]. Vgl. 2. Bd. 139.

**c) Esterbildung.** Mit *Acetylchlorid* (nicht mit Essigsäureanhydrid) entsteht der Essigsäureester. Auch die Karbinoläther lassen sich mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in die Ester verwandeln. Diese Reaktion gilt nicht für alle Karbinole [6]. Triphenylkarbinol reagiert nicht wie andere Alkohole mit *Phenylisozyanat* [7].

**d) Ätherbildung.** Mit Alkohol und verdünnten Säuren entstehen sehr leicht Äther. Der Äthyläther ist durch Säuren leicht spaltbar, jedoch gegen Alkalien beständig. — Auch durch Erhitzen des Essigsäureesters mit Alkohol entsteht quantitativ der Äthyläther [8].

**e) Wasserabspaltung.** Ihre Aminderivate gehen beim Erwärmen mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in die sog. *Farbsalze über* [9].

$$\begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix} \rangle C(OH)-\langle\;\rangle NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_2N \cdot C_6H_4 \\ H_2N \cdot C_6H_4 \end{matrix} \rangle C=\langle = \rangle = NH \cdot HCl$$

Auch die p-Oxyverbindungen vermögen Wasser abzuspalten unter Bildung analoger *chinoider Anhydride* [10]. (Näheres siehe in der Fachliteratur über Triphenylmethanfarbstoffe [11].)

**f) Kondensationen.** Anilin in Eisessiglösung gibt beim Erwärmen *Triphenylkarbinol-anilin* $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot C_6H_5$ [12]; beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat hingegen und konzentrierter Schwefelsäure entsteht *p-Aminotetraphenylmethan* $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ [13]. — Die Triphenylkarbinole vereinigen

[1] Gomberg, B. 35, 2397 (1902); vgl. Straus, A. 370, 316 (1909), Anmerkung 3.
[2] Norris und Sanders, Am. 25, 54 (1901); Kehrmann und Wentzel, B. 34, 3815 (1901). [3] v. Baeyer und Villiger, B. 35, 1194, 3013 (1902).
[4] Herzig und Wengraf, M. 22, 613 (1901); Acree, B. 37, 616 (1904); Herzig, B. 37, 2107.
[5] H. Kaufmann mit Fritz und Grombach, B. 38, 2702 (1905); 41, 4423 (1908).
[6] Allen und Kölliker, A. 227, 116 (1885); vgl. Herzig und Wengraf, a. a. O.; Bistrzycki und Herbst, B. 34, 3076 (1901); 35, 3135, 3137 (1902).
[7] Knoevenagel, A. 297, 140 (1897).
[8] Herzig und Wengraf, M. 22, 610 (1901).
[9] Vgl. v. Baeyer und Villiger, B. 37, 597, 2848 (1904).
[10] Vgl. Bistrzycki und Herbst, B. 36, 2335 (1903); v. Baeyer und Villiger, B. 36, 2792 (1903).
[11] Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, 2. Aufl., S. 120; Nietzki, Chemie der org. Farbstoffe, 5. Aufl., S. 133. [12] v. Baeyer und Villiger, B. 35, 3016 (1902).
[13] Ullmann und Münzhuber, B. 36, 404 (1903).

sich auch mit Pyrrol beim Erhitzen in Eisessig zu *Triphenyl-pyrrylmethan,* während sekundäre und primäre Karbinole, wie Benzhydrol, Fluorenol, Benzylalkohol und auch das tertiäre Anthranol sich nicht damit kondensieren[1]. — Mit Pyridin, Chinolin, Phenylhydrazin entstehen Doppelverbindungen[2]; auch mit Hydroxylamin tritt Reaktion ein[3]. — Mit Phenol in Eisessiglösung kondensiert sich Triphenylkarbinol zu *Oxytetraphenyl-methan* $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$[4].

### 5. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls.

Außer den unter 1 (S. 747 ff.) genannten allgemeinen Reaktionen der Hydroxylgruppe kommen den Phenolen noch einige besondere Reaktionen zu, welche auch ihre Unterscheidung von den Alkoholen gestatten.

**a) Verdünnte Kali- oder Natronlauge** vermögen die Phenole unter Bildung wasserlöslicher Phenolate in Lösung zu bringen, woraus sie durch Einleiten von Kohlendioxyd meist wieder ausgefällt werden können. Dies Verhalten gestattet demnach im allgemeinen die Phenole von den Alkoholen, die in Alkali unlöslich sind und von den Karbonsäuren, die auch schon in verdünnter Soda- oder Natriumbikarbonatlösung sich auflösen, zu unterscheiden und zu trennen. Jedoch ist zu bemerken, daß einerseits auch eine Anzahl von Phenolen mit negativen Substituenten stärker sauren Charakter aufweist und sich ebenfalls schon in Soda löst (vgl. Karboxylgruppe S. 491), anderseits aber auch eine größere Zahl sog. *Kryptophenole* (Pseudophenole)[5] existiert, welchen die Alkalilöslichkeit nicht zukommt, trotzdem sie zu den Phenolen zu rechnen sind. Wegen dieses Verhaltens ist für diese Verbindungen neben der eigentlichen Phenolformel I auch die Ketonformel II vorgeschlagen worden, z. B.:

I: $CH_2Br$ oben; Br—, Br— links; —Br, —Br rechts; OH unten

II: H, $CH_2Br$ oben; Br—, Br— links; —Br, —Br rechts; O unten

**b) Oxydation** führt die Phenole nicht wie die Alkohole in Aldehyde bez. Ketone und Karbonsäuren über. Eine Ausnahme machen die zweiwertigen Phenole mit paraständigem Hydroxyl, — auch die p-Aminophenole —, die durch Oxydation in *Chinone* übergehen. (Vgl. auch 2. Bd. 44, 49 f. und unter Chinongruppe.)

ac-Hydronaphtole, z. B. ac-Tetrahydro-$\beta$-Naphtol (I), bilden bei der Oxydation nicht Ketone, wie zu erwarten wäre, sondern es wird der Ring zu Orthokarbon-hydrozimtsäure (II) aufgesprengt[6].

---

[1] Khotinsky und Patzewitch, B. 42, 3104 (1909).
[2] Tschitschibabin, B. 35, 4007 (1902).
[3] Mothwurf, B. 37, 3150 (1904).
[4] v. Baeyer und Villiger, B. 35, 3018 (1902); vgl. Bistrzycki und Gyr, B. 37, 659 (1904).
[5] Auwers, B. 28, 2888 (1895); 39, 3167 (1906). Eine Zusammenfassung und eingehendere Literaturangaben über die Chemie der Pseudophenole und ihrer Derivate siehe Werner, Chemische Zeitschrift 5, 1, 26, 51 (1906).
[6] Bamberger u. Lodter, B. 23, 212 (1890).

$$\text{I}\ \ C_{10}H_{6}\!\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH(OH)\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right. \longrightarrow \text{II}\ \ C_6H_4\!\left\{\begin{matrix}-COOH\\-CH_2-CH_2-COOH\end{matrix}\right.$$

In ganz analoger Weise tritt bei der Oxydation von $\beta$-Naphtol mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur Spaltung zu Zimt-o-karbonsäure ein [1].

$$C_{10}H_{6}\!\left\{\begin{matrix}CH\\C\cdot OH\\CH\\CH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\!\left\{\begin{matrix}-COOH\\-CH:CH\cdot COOH\end{matrix}\right.$$

**c) Eisenchlorid** [2]) ruft mit den meisten Phenolen in wäßriger Lösung charakteristisch blaue, grüne oder rote Färbungen hervor. Auch in der Naphtol-, der Oxypyridin- und Oxychinolinreihe sind mit Eisenchlorid solche Färbungen zu erzielen.

Das Gelingen der Reaktion kann von verschiedenen Faktoren abhängig sein. Man arbeitet im allgemeinen besser mit verdünnten Lösungen von Substanz und Eisenchlorid. Die Lösungen dürfen nicht zu sauer und in jedem Falle nicht alkalisch sein. Alkoholische Lösungen geben öfter die Reaktion nicht, wo sie mit wäßriger Lösung eintritt. So hebt z. B. Alkohol die Phenolreaktion (Violettfärbung) auf. Demnach wird man, wenn möglich, eine verdünnte wäßrige Lösung der Substanz anwenden.

Die Reaktion tritt ferner nur dann ein, wenn freie Phenolhydroxylgruppen vorhanden sind und verschwindet, wenn der Wasserstoff der Hydroxyle durch andere Gruppen (z. B. Alkyle) ersetzt wird. Nitroderivate der Phenole zeigen die Reaktion nicht oder in vermindertem Grade, z. B. reagieren *Nitrohydrochinon* und *Pikrinsäure* nicht mehr.

Die Intensität der Färbung scheint mit der Anzahl der freien Hydroxyle in Zusammenhang zu stehen. Die violettfärbenden Körper enthalten vielfach nur ein Hydroxyl, während die tiefblauviolett und fast schwarzfärbenden Körper mehrere Hydroxyle enthalten. Auch bei den grünfärbenden scheint ähnliches der Fall zu sein. Intensivere Färbungen weisen auch die stärker sauren Phenole auf, z. B. die *Phenolsulfosäuren*.

Das Eintreten oder Ausbleiben der Reaktion, die Färbung und ihre Nüance gestatten jedoch keine allgemein gültigen Schlüsse auf die Konstitution der vorliegenden Substanz.

Von den folgenden Derivaten der Benzol- und Naphtalinreihe färben sich [3]):

Rot:
Dioxybenzoësäure 3,4 (auf Sodazusatz),
o-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure,
$\alpha$-Oxyisophtalsäure,
sämtliche Nitrosalizylsäuren.

Rotgelb:
Oxyterephtalsäure-$\alpha$-Methylester.

Gelb:
p-Oxybenzoësäure (Fällung).

---

[1]) Ehrlich u. Benedikt, M. 9, 527 (1888).

[2]) Vgl. Schiff, A. 159, 161 (1871); Hesse, A. 182, 161 Anm. (1876); Raschig, Z. Ang. 20, 2065 (1907). Weitere Literatur siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 2. Aufl., 1909, S. 462.

[3]) Die Angaben über die Färbungen sind dem zitierten Werke von H. Meyer entnommen.

Grün:
Brenzkatechin,
Homobrenzkatechin,
Protokatechualdehyd,
α-Homoprotokatechusäure,
Hydrokaffeesäure,
β-Naphtol.

Blaugrün:
Oxyhydrochinon,
Dioxybenzoësäure 3,4,
Oxynaphtoësäure 1,2.

Blau:
o-Kresol,
1,3-Xylenol (4),
m-Kresol,
p-Kresol,
Hydrochinon,
Phlorogluzin,
Dioxybenzoësäure 2,5,
Dioxybenzoësäure 2,3,
Trioxybenzoësäure 2,3,4,
Trioxybenzoësäure 2,4,6,
Oxynaphtoësäure 2,1,
Oxynaphtoësäure 2,3.

Blauviolett:
1,2-Xylenol (3),

Violett:
Phenol,
Resorzin,
p-Oxybenzaldehyd,
o-Oxybenzaldehyd,
o-Oxybenzaldehyd-m-Karbonsäure,
Salizylsäure,
Salizylsäureamid,
Dioxybenzoësäure 2,6,
Trioxybenzoësäure 3,4,5,
Oxyterephtalsäure-dimethylester,
Oxyterephtalsäure-β-monomethylester,
Tyrosinsulfosäure,
α-Naphtol,
1,4-Oxynaphtoësäure (Niederschlag),
8,1-Oxynaphtoësäure.

Violettrot:
Brenzkatechin (auf Zusatz von Bikarbonat),
Pyrogallol (auf Sodazusatz),
Oxyterephtalsäure,
Dioxybenzoësäure 2,3 (auf Sodazusatz).

Braun:
Pyrogallol,
m-Homo-m-Oxybenzoësäure (Niederschlag),
p-Homo-m-Oxybenzoësäure (Niederschlag).

d) Mit **salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure** [1]) geben viele Phenole Farbstoffe. *Liebermannsche Reaktion.* Man löst die Substanz in möglichst wenig Wasser oder Schwefelsäure und mischt sie mit dem vierfachen Volumen des Liebermannschen Reagenses, das aus einer mit 5—6 % Kaliumnitrit versetzten konzentrierten Schwefelsäure besteht. Vgl. 2. Bd. 719.

e) **Diazolösungen** geben bei der Einwirkung auf alkalische Phenollösungen gelb bis braun gefärbte *Oxyazoverbindungen.* (Vgl. auch unter Diazogruppe.)

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5 \cdot OH} + 2\,NaOH = \underset{\text{Oxyazobenzol}}{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot ONa} + NaCl + 2\,H_2O.$$

f) Mit **Phtalsäureanhydrid** in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln erhitzt, geben Phenole, deren Parastellung zum Hydroxyl frei ist. die sog. *Phtaleine,* die in Alkali mit intensiver Farbe in Lösung gehen (vgl. Kondensation 2. Bd. 366).

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2\,C_6H_5 \cdot OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:(C_6H_4 \cdot OH)_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O.$$

Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. des betreffenden Phenols und konzentrierter Schwefelsäure; statt der letzteren verwendet man als Kondensationsmittel auch wasserfreies Zinntetrachlorid oder Chlorzink, kann aber oft bei Verwendung höher hydroxylierter Phenole das Kondensationsmittel auch ganz fortlassen.

Falls sich die entstandenen Phtaleine von Metadioxybenzolen ableiten, die in Metastellung zur Hydroxylgruppe nicht substituiert sind, so tritt in alkalischer Lösung Fluoreszenz (vgl. 1. Bd. 305 ff.) auf [2]).

[1]) Vgl. Liebermann, B. 7, 248, 1098 (1874); B. 16, 1473 (1883); 20, 3231 (1888); Liebermann u. v. Kostanecki, B. 17, 885 (1884); C. Krämer, B. 17, 1877 (1884).

[2]) v. Baeyer, A. 183, 1 (1876); Knecht, B. 15, 298, 1070 (1882); A. 215, 83 (1882).

g) **Kalischmelze.** Über die Verwendung der Kalischmelze zur Konstitutionsbestimmung von Phenolhomologen siehe Oxydation 2. Bd. 13.

h) **Bromwasser** gibt mit den ersten Vertretern der Phenolreihe Fällungen von Bromsubstitutionsprodukten. Speziell auf Phenol ist es ein empfindliches Reagens [1]).

Man versetzt in der Kälte die Phenollösung mit so viel Bromwasser, daß die Lösung gerade gelb erscheint, wobei ein gelbweißer Niederschlag von (2,4,6-)Tribromphenol entsteht. Aus festen phenolhaltigen Substanzen destilliert man das Phenol nach dem Ansäuern mit Wasserdampf über. Die Reaktion tritt nach einiger Zeit auch noch bei 50000—60000facher Verdünnung ein. — Um sicher zu sein, daß der Niederschlag von Phenol herrührt, filtriert man ihn ab, wäscht ihn aus und erwärmt ihn schwach im Reagenzglas mit Natriumamalgam und Wasser. Man gießt die Flüssigkeit in ein Schälchen ab und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure; es tritt der charakteristische Geruch des freien Phenol auf. Dadurch läßt sich Phenol von anderen Substanzen unterscheiden, die mit Bromwasser ähnliche Niederschläge geben, z. B. Anilin und Toluidin. Jedoch ist dadurch eine Verwechslung mit Kresol, p-Oxybenzoësäure, Salizylsäure, Thymol, Guajakol nicht ausgeschlossen; diese Körper geben mit Bromwasser ebenfalls Niederschläge und verhalten sich beim darauffolgenden Behandeln mit Natriumamalgam wie Phenol.

i) **Natronschmelze.** Über Einführung weiterer Hydroxylgruppen in Phenole vgl. 2. Bd. 44.

## 6. Unterscheidung der ein- und mehrwertigen Phenole, der Naphtole und hydrierten Naphtole.

a) **Reduktionsvermögen.** Im Gegensatz zu den einwertigen Phenolen wirken mehrwertige Phenole reduzierend; Brenzkatechin z. B. gegenüber den Lösungen edler Metalle und gegen Fehlingsche Lösung in der Wärme; Pyrogallol gegen Gold-, Silber-, Merkurolösungen; es absorbiert in alkalischer Lösung Sauerstoff, ebenso Phlorogluzin.

b) **Ätherbildung.** Alkylieren der Phenolate der m-Dioxybenzole mit Alkylhalogenid führt zum Teil zu echten Äthern, zum Teil aber auch zu Verbindungen mit mehreren Alkylgruppen, die nicht mehr durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren zu eliminieren sind. Es sind *alizyklische Verbindungen,* die, unter Bindungswechsel entstanden, Alkyl an Kohlenstoff enthalten, sog. Pseudoäther [2]). Ebenso verhalten sich Oxyhydrochinon, symmetrisches Orzin, Diresorzin, Pyrogallol; nur Pseudoäther bildet hingegen das Phlorogluzin, bei dem alle Hydroxyle zueinander metaständig sind [3]).

Im Unterschied zu den Phenolen und auch den ar-tetrahydrierten Naphtolen werden die $\alpha$-Naphtole schon durch Alkohol und Salzsäure bei 150° ätherifiziert [4]); ebenso geht $\alpha$-Naphtol bereits mit mäßig verdünnter Schwefelsäure in der Wärme in seinen Äther $(C_{10}H_7)_2O$ über, nicht aber Phenol und ar-Tetrahydronaphtol. Ähnlich leicht wie Naphtol ätherifizieren sich die Oxyanthrachinone. Vgl. 2. Bd. 608 f. und Chinongruppe.

c) **Ringschlüsse.** Die Orthodioxybenzole neigen sehr stark zur Ringbildung mit anderen Körpern. Sie geben mit Orthodiaminen *Azine*

---

[1]) Landolt, B. 4, 770 (1871).

[2]) Herzig u. Zeisel, M. 10, 144 (1889); 11, 291 (1890); Kraus, M. 12, 368 (1891).

[3]) Herzig u. Zeisel, M. 9, 217, 882 (1888); 10, 735 (1889); 14, 376 (1893); Margulies, M. 9, 1045 (1888); 10, 459 (1889); Spitzer, M. 11, 104, 287 (1890); Ulrich, M. 13, 357 (1894).

[4]) Liebermann und Hagen, B. 15, 1428 (1882); Bistrzycki u. Herbst, B. 35, 3134 (1902).

R<(N=N)>R', mit o-Aminophenolen *Oxazine* R<(NH, O)>R', mit Äthylenbromid *Äthylenäther* R<($O \cdot CH_2$ | $O \cdot CH_2$), mit den anorganischen Säurechloriden *zyklische Ester.* — Oxyhydrochinon und Phlorogluzin kondensieren sich mit Aldehyden zu *Fluoron*verbindungen [1]. So kondensieren sich Paraldehyd und Oxyhydrochinon in alkoholischer Lösung mittels 15 %iger Schwefelsänre zum dunkelroten Farbstoff *Methyl-trioxyfluoron:*

HO, $C \cdot CH_3$, OH, O, OH

**d) Antimonsalze** geben mit Orthodioxybenzolen Antimonylverbindungen; schwerer reagieren die Metaverbindungen, gar nicht die Paraverbindungen [2]. So entsteht mit Brenzkatechin und Antimonchlorid in wäßriger Lösung eine Verbindung der Formel II, die sich auch auf Wasserzusatz zum betreffenden Chlorid I bildet:

$$\text{I}\quad C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}Sb \cdot Cl \xrightarrow{H_2O} \text{II}\quad C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}Sb \cdot OH.$$

**Das Hydrat entsteht nach folgender Arbeitsweise.** 50 g Brenzkatechin werden in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst; man sättigt mit Kochsalz, um die zersetzende Wirkung des Wassers auf das Antimonchlorid und die Bildung des Oxyds $Sb_2O_3$ und Oxychlorids SbOCl zu verhindern. Anderseits löst man 100 g Antimonchlorid, $SbCl_3$, in 200 ccm gesättigter Kochsalzlösung; man neutralisiert mit Natriumkarbonat und filtriert Unlösliches ab. Die beiden Lösungen werden auf dem Wasserbade schwach erwärmt und dann gemischt, worauf nach einigen Minuten die Kristalle erscheinen. Die Kristallmasse wird mit lauem Wasser gewaschen, bis sich kein Halogen mehr nachweisen läßt.

Arbeitet man ähnlich mit absolut alkoholischen statt wäßrigen Lösungen, so läßt sich die erwähnte Chlorverbindung und bei Verwendung von Antimonbromid oder -jodid auch die Brom- oder Jodverbindungen fassen. Das Fluorid entsteht auch schon in wäßriger Lösung, indem es viel weniger zur Dissoziation neigt.

Mit Resorzin erhält man ähnliche Verbindungen, die aber flockig und amorph sind, nur in konzentrierten, wäßrigen oder alkoholischen Lösungen; — mit Hydrochinon läßt sich gar keine Verbindung gewinnen. — Wie Brenzkatechin reagiert wieder Pyrogallol wegen der Orthostellung seiner Hydroxylgruppen.

Mittels Antimonfluorid in wäßriger Lösung läßt sich aus der Lösung eines Gemisches von Brenzkatechin, Resorzin und Hydrochinon das erstere allein ausfällen und auf diesem Wege von den beiden anderen Dioxybenzolen trennen.

**e) Alkalibikarbonate** in Lösung verwandeln Metadioxybenzole beim Kochen in offenen Gefäßen in Oxykarbonsäuren, die Ortho- und Paraverbindungen erst unter Druck [3]. Vgl. 2. Bd. 533.

---

[1] Liebermann u. Lindenbaum, B. 37, 1171, 2728 (1904); Weidel u. Wenzel, M. 21, 62 (1900); Schreier u. Wenzel, M. 25, 311 (1904); Libschütz u. Wenzel, M. 25, 319 (1904).

[2] Causse, A. ch. [7] 14, 526 (1898); Bl. [3] 7, 245 (1892).

[3] Vgl. v. Kostanecki, B. 18, 3203 (1885).

f) **Hydroxylamin** bildet mit Hydrochinonen die *Dioxime* der entsprechenden Chinone [1]). Vgl. Chinongruppe.

g) **Salpetrige Säure** führt Phenole in *Chinonoxime* (Nitrosophenole) über (S. 734).

Aus Phenol entsteht das **Benzochinonoxim** $O : C_6H_4 \cdot NOH$, indem man zu einer Lösung von 60 g Phenol, 27 g Ätznatron und 54 g Natriumnitrit in 1500 ccm Wasser bei 7° tropfenweise ein Gemisch von 150 g konzentrierter Schwefelsäure und 400 ccm Wasser tropfen läßt, den Niederschlag nach zwei Stunden abfiltriert und mit Äther extrahiert.

Meta-dioxybenzole (Resorzin) hingegen geben *Dinitrosophenole.* Bedingung ist jedoch, daß die Parastellung zu dem einen Hydroxyl und ferner die Stellung zwischen den beiden Hydroxylen nicht besetzt ist, sonst bildet sich ebenfalls nur eine Mononitrosoverbindung.

h) Das **kryoskopische Verhalten** in Naphtalinlösung ist bei den orthosubstituierten Phenolen ein normales; meta- und parasubstituierte Phenole zeigen Assoziation, am stärksten die Paraverbindungen [2]).

## II. Bestimmung.

Die Anzahl der in einer organischen Verbindung enthaltenen Hydroxylgruppen kann vielfach durch die quantitative Elementaranalyse derjenigen Derivate erkannt werden, welche auch zur qualitativen Charakterisierung dienten; hierzu eignen sich ebenfalls wieder am besten die Ester. (2. Bd. 747.) Sind die letzteren stickstoffhaltig, wie z. B. die Urethane (2. Bd. 748) und ihre Derivate oder die Ester der Nitrobenzoësäure (2. Bd. 748), so kann man sich oft mit einer Stickstoffbestimmung begnügen, ebenso mit einer Halogen- oder Schwefelbestimmung bei halogenhaltigen Verbindungen, wie z. B. den Estern der Brombenzoësäure, bez. in schwefelhaltigen Estern (2. Bd. 748). In den mittels Harnstoffchlorid gewonnenen Urethanen läßt sich der Stickstoff durch Abspalten mittels Alkali in Form von Ammoniak bestimmen:

$$NH_2COOR + 2KOH = ROH + K_2CO_3 + NH_3.$$

Oftmals jedoch läßt sich durch die Elementaranalyse keine Entscheidung treffen, wieviel Säureester bei der Esterbildung in ein Molekül eingetreten sind, bez. wie viele Hydroxylgruppen es enthält, weil sich in der prozentischen Zusammensetzung der verschiedenen möglichen Ester entweder keine oder nicht genügend große Differenzen zeigen. In solchen Fällen ist es notwendig, den Ester zu spalten und eines der Spaltungsprodukte quantitativ zu bestimmen oder zu anderen analytischen Mitteln zu greifen. So zeigen die Mono-, Di- und Triacetylderivate der Trioxybenzole $C_6H_3(OH)_3$ gleiche prozentische Zusammensetzung, indem ihnen die gleiche Bruttoformel $C_2H_2O$ zukommt. Hingegen findet man für die Acetylgruppen ganz verschiedene theoretische Werte:

| | Formel | | Acetylrest |
|---|---|---|---|
| Mono-Acetylderivat | $C_6H_3(OH)_2OCOCH_3$ | $= C_8H_8O_4$ | 25,60 % |
| Di- „ | $C_6H_3(OH)(OCOCH_3)_2$ | $= C_{10}H_{10}O_5$ | 40,95 % |
| Tri- „ | $C_6H_3(OCOCH_3)_3$ | $= C_{12}H_{12}O_6$ | 51,19 % |

(Über die Alkoxylbestimmung siehe 2. Bd. 596.)

---

[1]) Nietzki u. Benckiser, B. 19, 305 (1886); Nietzki u. Kehrmann, B. 20, 614 (1887); E. v. Meyer, J. pr. [2] 29, 494 (1889); Jeanrenaud, B. 22, 1283 (1889).

[2]) Auwers, Ph. Ch. 18, 595 (1895).

**1. Acetylbestimmung.** Die verschiedenen Methoden, welche für die Acetylbestimmung vorgeschlagen worden sind, beruhen im allgemeinen darauf, daß man den Essigsäurerest durch Verseifen abspaltet und durch Titration quantitativ ermittelt.

*a) Methode von Benedikt und Ulzer*[1]). Nach derselben wird die Verseifung mit einer überschüssigen Menge titrierter Lauge vorgenommen und der Überschuß im gleichen Gefäß zurücktitriert. Soll diese Methode richtige Werte geben, so dürfen neben der Essigsäure keine anderen sauer reagierenden Produkte bei der Verseifung entstehen. Praktisch die größte Bedeutung hat diese Methode für die Untersuchung der Fette und Öle.

Die **Acetylzahl der Fette** gibt einen Maßstab für den Gehalt der Fette an Oxysäuren. Eine größere Menge der Fette wird mit alkoholischer Kalilauge verseift (S. 508 f.), die Fettsäuren isoliert und etwa 20—50 g derselben acetyliert. Die Acetylprodukte werden je dreimal mit 500—600 ccm Wasser gekocht und das Wasser jedesmal abgehebert, so daß keine freie Essigsäure mehr vorhanden ist. Mit den isolierten acetylierten Fettsäuren bestimmt man zunächst die Säuremenge, indem man 3—5 g Substanz in säure- und fuselfreiem Alkohol löst, mit Phenolphtalein versetzt und mit wäßriger $\frac{n}{2}$ Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. Man erhält die *Acetylsäurezahl*, welche angibt, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd für 1 g der acetylierten Fettsäuren verbraucht wurden. — Die jetzt neutralisierte Lösung wird mit einer weitern überschüssigen Menge $\frac{n}{2}$ Kalilauge versetzt, auf dem Wasserbade bis zur völligen Verseifung zum schwachen Sieden erhitzt und die nicht für die Verseifung verbrauchte Kalilauge mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert. Die Titration liefert die *Acetylzahl*; diese gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd verbraucht werden, um 1 g acetylierte Fettsäuren nach dem Neutralisieren zu verseifen. Die Summe der Acetylzahl und der Acetylsäurezahl ist die *Acetylverseifungszahl*.

Wasserstoff

A

B

C

zur Luftpumpe

Abbildung 18.
Apparat zur Acetylbestimmung nach Wenzel.
$A$ = Verseifungs- u. Destillierkolben. $B$ = Mit Glaskügelchen gefüllter Kolben zum Zurückhalten von Phosphorsäure und Salzteilchen. $C$ = Mit $n/_{10}$ Kalilauge beschickte Vorlage.

[1]) Benedikt und Ulzer, M. 8, 41 (1887).

*b) Methode von Wenzel*[1]. Sie beruht auf der Verseifung der Acetylprodukte mittels verdünnter Schwefelsäure und Abdestillieren der gebildeten Essigsäure. Im Gegensatz zu dem Verfahren von Benedikt und Ulzer ist sie ziemlich allgemein anwendbar.

Der dazu dienende Apparat (Abb. 18) besteht aus einem Rundkolben *A* von 300 ccm Inhalt, mit Tropftrichter und kapillarem Gaszuleitungsrohr; ein Ansatzrohr mit Kühler führt bis auf den Boden von Kolben *B* von 50—70 ccm Inhalt. Letzterer ist mit Glasperlen gefüllt und steht in Verbindung mit einem Kühler, der bis auf den Boden der Saugflasche *C* geht. Alle Verbindungen sind mit gut schließenden Gummistopfen gemacht. — In die Saugflasche *C* bringt man etwas mehr als die berechnete Menge titrierter $\frac{n}{10}$ Kalilauge, in den Kolben *A* 0,2—0,4 g des Acetylproduktes, dazu aus dem Tropftrichter 3 ccm Schwefelsäure (2 : 1). Das Wasserbad von *A* wird jetzt erwärmt, bis die Verseifung vorbei ist. Man läßt nun durch den Tropftrichter 20 ccm einer Lösung einfließen, welche im Liter 100 g Metaphosphorsäure und 450 g kristallisiertes primäres Natriumphosphat enthält; dann wird auch Wasserbad *B* erwärmt. Das Kapillarrohr wird mit dem Wasserstoffapparat verbunden, die Saugflasche mit der Pumpe; man destilliert im Vakuum zur Trockne. Wenn nichts mehr übergeht, läßt man den Kolben noch etwa zehn Minuten im kochenden Wasserbad, gibt durch den Tropftrichter nochmals 20 ccm ausgekochtes Wasser zu, ohne Luft hineinzulassen und destilliert abermals im Vakuum. Mitgerissene Phosphorsäure und Salzteilchen werden im Kölbchen *B* zurückgehalten. In der Saugflasche *C* endlich wird die von der übergegangenen Essigsäure nicht neutralisierte Menge Kalilauge mit $\frac{n}{10}$ Säure zurücktitriert.

Die zur Verseifung verwendete Schwefelsäure hat am zweckmäßigsten die Konzentration 2 : 1; hier und da gebraucht man eine verdünntere. Man ermittelt die richtige Konzentration am besten vorher im Reagenzglas und sucht sich eine solche, von welcher das Acetylprodukt eben gelöst wird, ohne sich beim Erwärmen stark zu verfärben, zu verharzen oder Schwefeldioxyd zu entwickeln. Es empfiehlt sich stets, auch in der Vorlage eventuell vorhandene schweflige Säure quantitativ durch Titration mit Jod und Stärkekleister zu bestimmen, was bei Anwendung von Lackmus beim Neutralisieren direkt mit der neutralisierten Lösung geschehen darf.

Nach andern Verfahren wird die Essigsäure auch mit andern Verseifungsmitteln (S. 507) abgespalten und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure auch mittels Wasserdampf übergetrieben[2].

**2. Benzoylbestimmung**[3]. Nach einem der Acetylbestimmung nachgebildeten Verfahren wird die Benzoylverbindung mit methylalkoholischer Kalilauge verseift, das Verseifungsprodukt mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Außer der Benzoësäure dürfen keine mit Wasserdampf flüchtigen sauren Verseifungsprodukte entstehen. Im Destillat wird die Benzoësäure direkt titriert oder erst nach Zusatz von überschüssigem Alkali und Einengen der Flüssigkeit[4].

**3. Methode von Herzog und Hâncu**[5]. Die aus Phenolen und Diphenylharnstoffchlorid gewonnenen Urethane (s. S. 748) geben beim Verseifen mit Kalilauge Diphenylamin, das mit Wasserdämpfen destillierbar, jedoch wasserunlöslich ist und zur Wägung gebracht werden kann:

$$ROOC \cdot N(C_6H_5)_2 + 3KOH = ROK + K_2CO_3 + H_2O + NH(C_6H_5)_2.$$

Etwa 1 g des Diphenylurethans und 8 ccm Alkohol werden mit einem Überschuß von Kalilauge in einer Druckflasche eine Stunde lang im siedenden Wasser erhitzt, darauf

[1] Wenzel, M. 18, 659 (1899); Franchimont, B. 12, 1940 (1879); Skraup, M. 18, 478 (1893).

[2] Vgl. R. Meyer und E. Hartmann, B. 38, 3956 (1905).

[3] Vgl. R. Meyer und E. Hartmann, B. 38, 3956 (1905).

[4] Vgl. Pum, M. 12, 438 (1891).

[5] Herzog und Hâncu, B. 41, 638 (1908).

das Produkt in einen Destillationskolben gegossen und die Druckflasche zweimal mit je 2 ccm Alkohol nachgespült. Man destilliert im Dampfstrome so langsam ab, daß das Destillat nur tropfenweise übergeht und treibt am Schluß das im Kühler erstarrte Diphenylamin ganz in die Vorlage über. Das Destillat läßt man ein bis zwei Tage stehen, sammelt das Diphenylamin auf einem bei 30° getrockneten Filter, trocknet wieder bei 30° und wägt.

Die erhaltene Gewichtsmenge Diphenylamin, mit dem Faktor 0,1006 multipliziert, gibt die entsprechende Gewichtsmenge Hydroxyl an. Fehlergrenze ± 1%.

4. Die **Methode von Zerewitinoff**[1]) gestattet ganz allgemein die Hydroxylgruppe quantitativ zu bestimmen, ermöglicht aber auch mit einigen Abänderungen den quantitativen Nachweis „aktiver" Wasserstoffatome. z. B. der Sulfhydryl-, der Imid- und der Amidgruppe. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Methylmagnesiumjodid reagiert mit den Hydroxylverbindungen nach folgender Gleichung:

$$CH_3MgJ + ROH = ROMgJ + CH_4$$ [2]).

Jedes Hydroxyl macht die molekulare Menge Methan frei, welche gemessen werden kann. Die Bestimmung wird in einer Lösung von Amyläther oder Pyridin, welch letzteres ein allgemeineres Lösungsmittel ist, vorgenommen.

Die ***Reagenzien*** wie auch die Apparate müssen vollständig trocken sein. Die *Methylmagnesiumjodid-Lösung* wird aus 100 g über Natrium destilliertem Amyläther, 9,6 g Magnesiumband, 35,5 g Methyljodid und einigen Jodkristallen in bekannter Weise bereitet. Man erhitzt das Gemisch nach beendigter Reaktion noch ein bis zwei Stunden auf einem stark siedenden Wasserbad unter Rückfluß, dann zur Entfernung von unverändertem Methyljodid noch einige Zeit mit absteigendem Kühler. Die Lösung ist in gut verkorkten, mit Paraffin übergossenen Flaschen drei bis vier Wochen haltbar.

Das *Pyridin* wird mit Bariumoxyd getrocknet, über dem gleichen Trockenmittel destilliert und am besten in hohen, gut verschlossenen Zylindern ebenfalls über Bariumoxyd aufbewahrt.

***Ausführung der Bestimmung.*** Mittels eines Trichters (Abb. 20) werden in das Gefäß *A* (Abb. 19) 0,03—0,2 g Substanz (je nach Molekulargewicht und Hydroxylzahl) und hierauf ca. 15 ccm Pyridin (resp. Amyläther) rasch eingeführt und durch Umschütteln die Substanz schnell in Lösung gebracht. In die Kugel *C* gießt man sodann mit Hilfe des Trichters



Abbildung 19. Apparat von Zerewitinoff zur Bestimmung der Hydroxylgruppe. *A* = Zersetzungsgefäß. *C* = Kugel zur Aufnahme der Methylmagnesiumjodidlösung. *D* = Wasserbad. *K* = Zweiweghahn. *B* = Meßrohr. *F* = Mit Wasser von 18° beschickter Mantel.

Abbildung 20 u. 21. Trichter zum Einfüllen der Substanz in Apparat *A* (Abb. 19) und zum Einbringen der Methylmagnesiumjodid-Lösung in Kugel *C*.

[1]) Zerewitinoff, B. 40, 2023 (1907); 41, 2233 (1908).
[2]) Tschugaeff, B. 35, 3912 (1902).

(Abbildung 21) etwa 5 ccm der Methylmagnesiumjodid-Lösung. Der Apparat wird mit dem Meßrohr verbunden und das ganze System durch das Wasserbad *D* und die wassergefüllte Hülse *F* auf konstante Temperatur (18°) gebracht. Zum Ausgleich des im Gefäß *A* etwas gesunkenen Druckes nimmt man den Zweiweghahn *K* kurze Zeit heraus und setzt ihn sofort wieder ein. Das Rohr *B* wird sodann mit Quecksilber gefüllt. Jetzt vermischt man die Methylmagnesiumjod-Lösung mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz und verbindet gleichzeitig *A* mit *B*. Man schüttelt das Reagenzgefäß so lange energisch um, als das Quecksilber im Meßapparat noch rasch sinkt und kühlt es durch Einbringen in das Wassergefäß ab, wenn das Quecksilber anfängt langsamer zu fallen. Infolge der Abkühlung tritt zunächst Volumkontraktion ein, auf welche bei Verwendung von Pyridin (nicht aber mit Amyläther) eine langsame Volumvermehrung folgt. Man notiert für die Berechnung das Minimum des Gasvolumens und reduziert dieses auf 0° und 760 mm Druck. Vom abgelesenen Barometerstand zieht man 16 mm ab (Dampfspannung des Pyridins bei 18°). Die Berechnung des Prozentgehaltes an Hydroxylgruppen erfolgt nach der Formel

$$x = (\%\,OH) = \frac{0{,}000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0{,}0764\,\frac{V}{S}.$$

0,000719 ist das Gewicht von 1 ccm $CH_4$ bei 0° und 760 mm; 16 das Molekulargewicht des Methans, 17 dasjenige der Hydroxylgruppe; V das auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Volum von $CH_4$ in Kubikzentimeter; S das Gewicht der zu untersuchenden Substanz.

Für die Berechnung des Wasserstoffs von Kristallwasser, dessen beide Wasserstoffatome je ein Molekül Methan frei machen, gelangt man zu der Formel

$$x = (\%\,H) = 0{,}00449\,\frac{V}{S}.$$

**5. Methode von Hell zur Bestimmung primärer Alkohole** [1]. Dieses Verfahren ist ebenfalls ein gasvolumetrisches, eignet sich für Alkohole von höherem Molekulargewicht und beruht auf dem Umstande, daß primäre Alkohole beim Erhitzen mit Alkali unter Abspaltung von Wasserstoff zur entsprechenden Säure oxydiert werden.

$$RCH_2 \cdot OH + KOH = R \cdot COOK + 2\,H_2.$$

Der entweichende Wasserstoff wird gemessen.

Die Substanz wird, gemischt mit Natron- oder Kalikalk, in einem geeigneten Apparat, der mit der Meßröhre verbunden ist, auf 300—310° erhitzt. Wenn die Gasentwicklung beendigt ist, liest man das Wasserstoffvolumen ab und reduziert es auf 0° und 760 mm Druck. Es läßt sich daraus sowohl ein primärer Alkohol von bekanntem Molekulargewicht quantitativ bestimmen, als auch die Molekulargröße ermitteln.

**6. Titration der Phenole mit Diazolösungen.** (Vgl. auch unter Diazogruppe.) Die auf S. 761 erwähnte Fähigkeit der Phenole, mit Diazolösungen Oxyazofarbstoffe zu bilden, gibt namentlich der Technik ein Mittel an die Hand, die Phenole und Phenollösungen quantitativ auf ihren Gehalt zu untersuchen. Es kann dies gewichtsanalytisch geschehen, indem man den gebildeten Farbstoff abfiltriert und wägt oder, was in der Technik gewöhnlich geschieht, man macht eine maßanalytische Bestimmung. Die letztere kann hier nur kurz angedeutet werden [2].

Für die Titration gebraucht man eine Diazolösung, zu deren Herstellung sich am besten *p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$ eignet. Man bereitet sich dieses entweder aus p-Nitranilin oder zweckmäßiger aus der *„Nitrosamin"-Paste* der Technik, dem Isodiazotat der Formel $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot ONa + H_2O$, welche vorher durch Auswaschen mit gesättigter Kochsalzlösung gehörig von Nitrit befreit werden muß. Man stellt sich daraus durch Versetzen mit der theoretischen Menge konzentrierter Salzsäure (2 Mol.) eine $\frac{n}{10}$ Lösung her. Zu diesem Zwecke wird die Diazolösung mit reinstem sublimierten *β-Naphtol* eingestellt.

[1]) Hell, A. 223, 269 (1884).

[2]) Vgl. Schwalbe, B. 38, 3072 (1905); Bucherer, Z. Ang. 20, 877 (1907).

1,44 g β-Naphtol (Mol.-Gew. = 144), entsprechend 100 ccm einer $\frac{n}{10}$ Lösung, werden mit 2 ccm Natronlauge (1 : 2) und 10—20 ccm warmem Wasser gelöst, sodann auf 2—2½ l verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit ca. 50 g kristallisiertem Natriumacetat versetzt. Man läßt zu der Gesamtlösung von der zu titrierenden Diazolösung aus einer Bürette so lange zufließen, als sich noch Farbstoff bildet und prüft gegen das Ende der Reaktion durch Tüpfeln mit den beiden Flüssigkeiten auf Filtrierpapier. Zum Schluß der Titration filtriert man eine Probe (3—4 ccm) der Farbstoffbrühe ab, teilt das Filtrat in zwei Teile und prüft den einen Teil mit einem Tropfen Diazolösung, den zweiten Teil mit β-Naphtollösung; gibt auch die β-Naphtollösung Rotfärbung, so ist der Endpunkt der Reaktion erreicht.

Ganz gleich verfährt man bei der Titration der Phenole mit der eingestellten Diazolösung. — Wegen der großen Empfindlichkeit der Diazolösung aus p-Nitranilin gegenüber Alkalihydraten und -karbonaten sind die letzteren zu vermeiden, ev. in der Phenollösung mittels Essigsäure oder Salzsäure abzustumpfen. Man gibt dann zur Neutralisierung der Lösung noch genügende Mengen Natriumacetat oder Natriumbikarbonat hinzu. — Bei der Titration ist ferner für sofortiges Ausfallen des Farbstoffes zu sorgen, was man durch Aussalzen mittels Natriumchlorid bei einzelnen Titrationen unterstützt.

In gleicher Weise wie die Phenole werden nach dieser Methode auch die aromatischen Amine bestimmt.

**7. Titration von Phenolen mit Brom oder Jod.** Phenole nehmen Brom unter Bildung von Substitutionsprodukten leicht auf; so entsteht aus Phenol unter gewissen Bedingungen *2,4,6-Tribromphenol.*

$$C_6H_5 \cdot OH + 6\,Br = C_6H_2 \cdot OH \cdot Br_3 + 3\,HBr.$$

o- und p-Kresol bilden Disubstitutionsprodukte, m-Kresol ein Trisubstitutionsprodukt usw. Die Bromatome gehen dabei in Ortho- und Para-Stellung zum Hydroxyl.

Aus dem Verbrauch an Brom läßt sich die Menge des vorhandenen Phenols berechnen. Die Methoden dafür sind titrimetrische und werden hauptsächlich in der Technik gebraucht [1]).

Man verwendet zur Titration eine $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatlösung, welche aus Kaliumbromid bei Gegenwart von Säure Brom frei macht.

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 6\,Br.$$

Ist gleichzeitig eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Phenols vorhanden, so wird das Brom von demselben aufgenommen. Das Ende der Reaktion gibt sich durch das Auftreten von freiem Brom zu erkennen, auf welches mittels Jodkalium-Stärkepapier geprüft wird.

Man kann jedoch auch so verfahren, daß man zunächst einen Überschuß von Kaliumbromatlösung zu Phenol, Kaliumbromid und Schwefelsäure fließen läßt und das überschüssige Brom mittels Jodkalium und Natriumthiosulfat zurücktitriert. — Es ist jedoch zu bemerken, daß unter letzteren Bedingungen auch das Hydroxylwasserstoffatom durch Brom ersetzt wird; so entstehen aus o- und p-Kresol *Dibromkresolbromide* $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OBr$ [2]).

Ähnliche Methoden gründen sich auf das Vermögen der Phenole, Jodsubstitutionsprodukte zu bilden [3]).

**8. Bestimmung des phenolischen Hydroxyls mit Natriumamid [4]).** Phenole reagieren mit Natriumamid nach der Gleichung

$$R \cdot OH + NaNH_2 = R \cdot ONa + NH_3.$$

---

[1]) Über die einschlägige Literatur vgl. Vaubel, Die physikalischen und chemischen Methoden der quant. Bestimmung organ. Verbindungen (1902) II. Band S. 163 ff.; H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 2. Aufl. (1909) S. 467.

[2]) Vgl. Ditz u. Cedivoda, Z. Ang. 37, 873 (1899); 38, 897 (1899); vgl. hierzu die Angaben von Thiele u. Eichwede über die Konstitution des Tribromphenolbroms, B. 33, 673 (1900).

[3]) Vgl. Vaubel, loc. cit. S. 218, 238; H. Meyer, loc. cit.

[4]) Schryoer, C. 1899, II, 350.

Man läßt die Reaktion in einem geeigneten Apparat in Benzollösung vor sich gehen, fängt das Ammoniak in Schwefelsäure auf und titriert. Feuchtigkeit ist peinlich auszuschließen, da auch Wasser das Natriumamid zersetzt; das gleiche tun auch Alkohole und Amine; auch Ketone reagieren damit. Fehlergrenze $\pm 2\%$.

**Darstellung von Natriumamid** vgl. Sulfonsäuregruppe.

# III. Einführung.

Die Verfahren zur Einführung der Hydroxylgruppe in einen Atomkomplex sind für das alkoholische und das phenolische Hydroxyl vielfach verschieden. Im folgenden findet man deshalb innerhalb der einzelnen Reaktionsgruppen die Darstellungsweisen für Alkohole und Phenole getrennt behandelt, und zwar folgt der Besprechung der Alkohole jene der Phenole, Naphtole und anderer Körperklassen.

## A. Einführung der Hydroxylgruppe durch Umwandlung anderer Gruppen.

### 1. Oxydation.

*Die Einführung von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff durch direkte Oxydation ist eine selten gelingende Operation.* Vielfach wird nämlich durch die Bildung der Hydroxylgruppe die Oxydationsfähigkeit des Körpers so sehr gesteigert, daß die angewandten Oxydationsmittel direkt zu höheren Oxydationsstufen oder sogar zur Molekülspaltung führen. Der gewöhnlichere Weg, Wasserstoff durch Hydroxyl zu ersetzen, ist jener auf dem Umwege über die Halogenverbindungen (S. 771 ff.). Doch liegen mitunter im Bau eines Moleküls die Bedingungen vor, welche die Einführung der Hydroxylgruppe durch Oxydation gestatten. Sie sind im Kapitel über Oxydation aufzusuchen. Einige Hinweise mögen das Aufsuchen erleichtern.

$CH_3 \rightarrow CH_2OH$ siehe 2. Band, S. 5.
$CHO \rightarrow COOH$ neben $CH_2OH$ S. 23 ff.
$CH_2 \rightarrow CH(OH)$ S. 27 ff.
$CH \rightarrow C(OH)$ S. 40—43.
$\cdot HC:CH\cdot \rightarrow \cdot(HO)HC\cdot CH(OH)\cdot$ S. 78 ff. (vgl. ferner S. 101 ff.).
Phenole aus aromatischen Kohlenwasserstoffen S. 43 ff.
Hydroxylierung in der Anthrachinonreihe S. 45 ff. Vgl. auch unter Chinongruppe.
Hydroxylierung heterozyklischer Verbindungen S. 47.
Phenole aus ungesättigten Ketonen der hydroaromatischen Reihe S. 58.

### 2. Reduktion.

Siehe 2. Band über Reduktion.
$CHO \rightarrow CH_2OH$ S. 143—145.
$CO \rightarrow CH(OH)$; $CO \rightarrow C(OH)$, Pinakonbildungen S. 146—158.
$COOH \rightarrow CH_2OH$ S. 171—174.
Verknüpfung von Kohlenstoffatomen durch Reduktion S. 158.
Gewinnung von Aminophenolen durch elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern 1. Band S. 327; 2. Band S. 226.

### 3. Umwandlung von Halogenverbindungen und Estern.

A. Es entstehen Alkohole:

*Durch Verseifung der Ester;* es kommen für ihre praktische Gewinnung vor allem die Ester der Halogenwasserstoffsäuren in Betracht, die *Alkylhalogenide.* Von diesen sind besonders die Jodide reaktionsfähig; die Bromide zeigen größeres Reaktionsvermögen als die Chloride.

$$CH_3 \cdot CH_2J + H_2O = CH_3 \cdot CH_2OH + HJ.$$

*Aus Dihalogensubstitutionsprodukten entstehen zweiwertige Alkohole, wenn die beiden Halogenatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen haften.* Jedoch führt die gleiche Behandlung von Dihalogenderivaten, welche die Halogene am gleichen Kohlenstoffatom enthalten, zu Aldehyden und Ketonen (s. S. 412).

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO.$$

*Befindet sich das Halogen an einem ungesättigten Kohlenstoffatom, so entsteht durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl nie ein ungesättigter Alkohol, sondern durch Umlagerung ein Aldehyd oder Keton.*

2-Brompropen gibt z. B. beim Erhitzen mit Wasser Aceton, nicht ein Propenol[1]).

$$CH_2 : CHBr \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \text{ (nicht } CH_2 : CH(OH) \cdot CH_3).$$

*Verschieden leicht und unter Bildung verschiedener Produkte geht der Austausch von Halogen gegen Hydroxyl bei den halogensubstituierten Fettsäuren vor sich.* $\alpha$-halogenierte Säuren gestatten den Austausch schon beim Kochen mit Wasser: Chloressigsäure $CH_2Cl \cdot COOH$ liefert so leicht *Glykolsäure* $CH_2(OH) \cdot COOH$. $\beta$-halogenierte Säuren jedoch liefern leicht *ungesättigte Verbindungen,* oft schon beim Neutralisieren mit Natriumkarbonat. $\gamma$-halogenierte Säuren liefern unter den gleichen Bedingungen glatt *Laktone* (vgl. Karboxylgruppe S. 504).

### Methoden der Verseifung von Halogenverbindungen.

**a)** Die Verseifung der Halogenverbindungen läßt sich mitunter schon mit **Wasser** allein vornehmen, namentlich neigen dazu die sehr reaktionsfähigen tertiären Halogenverbindungen, welche durch dieses Mittel bisweilen neben primären Halogenverbindungen gespalten werden, indes die letzteren unangegriffen bleiben. Besonders leicht erfolgt der Austausch von Halogen gegen Hydroxyl mittels Wasser bei den Triphenylhalogenmethan-Verbindungen.

So entsteht *Isopropylalkohol* $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ beim längern Erhitzen von Isopropyljodid mit 20 Teilen Wasser auf 100°[3]); *Triphenylkarbinol* $(C_6H_5)_3C \cdot OH$ hingegen entsteht aus Triphenylchlormethan sehr rasch durch warmes Wasser.

*Sehr leicht tauschen auch die Halogenverbindungen der sog. Pseudophenole,* meist Chlor- oder Bromverbindungen von o- und p-Oxybenzylbromiden z. B. $HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2Br$, *das aliphatisch gebundene Bromatom mit Wasser gegen Hydroxyl aus*[2]). Für die Umsetzung verwendet man auch **Wasser in Acetonlösung.**

**b)** Statt Wasser allein gebraucht man dieses häufiger mit einem Zusatz von Alkali, z. B. **Kalilauge, Natronlauge, Kaliumkarbonat.** Dabei ist es nicht

---

[1]) Linnemann, A. 161, 66 (1872).
[2]) Auwers u. Avery, B. 28, 2915 (1895); Auwers u. Braun, B. 29, 2330 (1896).
[3]) Niederist, A. 186, 391 (1877).

immer gleichgültig, welches dieser Verseifungsmittel benutzt wird; die energischer als Karbonat wirkende Kalilauge kann das Molekül auch in anderer Richtung angreifen.

p-Zyanbenzylchlorid $C_6H_4(CN) \cdot CH_2Cl$, mit Kaliumkarbonatlösung gekocht, gibt *p-Zyanbenzylalkohol* $C_6H_4(CN) \cdot CH_2OH$ [1]), mit kaustischem Kali hingegen entsteht die *Benzyläther-dikarbonsäure* $[C_6H_4(COOH) \cdot CH_2]_2O$ [2]).

**Darstellung von Aethylenglykol aus Äthylenbromid.** 188 g Äthylenbromid, 138 g Kaliumkarbonat und 1 l Wasser werden ca. 18—20 Stunden unter Rückfluß im Sieden erhalten, worauf alles Äthylenbromid verschwunden ist. Man dampft die Lösung bis zur Ausscheidung von Kaliumbromid auf dem Wasserbade ein, am besten bei stark vermindertem Druck, versetzt den Rückstand mit Alkohol und saugt das Kaliumbromid ab. Aus dem Filtrat wird zunächst der Alkohol abdestilliert, dann der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Glykol wird aus den zwischen 170—200° übergehenden Anteilen durch nochmaliges Fraktionieren gewonnen. Ausbeute 20—22 g. Nebenprodukt ist *Vinylbromid.*

Ganz ähnlich wie Glykol entsteht *Phenyläthylenglykol* aus dem Bromadditionsprodukt des Styrols.

$$C_6H_5 \cdot CH:CH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH).$$

Analog gewinnt man auch *ac-Tetrahydronaphtylen-glykol* beim Kochen des entsprechenden Dibromids mit Kaliumkarbonat.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \cdot CHBr \\ CH_2 \cdot CHBr \end{array}\right\rangle \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2 - CH(OH) \\ CH_2 - CH(OH) \end{array}\right\rangle$$

**c)** Außer den genannten alkalischen Verseifungsmitteln kommen in Anwendung **Bleioxyd** [3]) und Wasser, ferner **gelöschter Kalk, Barytwasser, Kalziumkarbonat** und Wasser.

Barytwasser diente z. B. zur Gewinnung von *p-Oxymethylbenzoësäure* [4]) aus dem durch Bromierung der Toluylsäure erhaltenen Halogenprodukt

$$COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \longrightarrow COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br \longrightarrow COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH.$$

Kalziumkarbonat wurde verwendet zur Überführung des o-Nitrobenzylchlorids in *o-Nitrobenzylalkohol* [5]).

Von den angeführten Verseifungsmitteln ist zu erwähnen, daß die Alkalien (namentlich in alkoholischer Lösung) durch Abspalten von Halogenwasserstoff mitunter zu ungesättigten Verbindungen führen.

**d)** Deshalb wählt man für die Verseifung sehr gern **frisch gefälltes Silberoxyd** d a s s c h o n i n d e r K ä l t e r e a g i e r t.

$$C_2H_5J + Ag(OH) = C_2H_5(OH) + AgJ.$$

Dibromide der Alkylene können unter dem Einfluß verschiedener der genannten Reagenzien ebenfalls leicht Bromwasserstoff abspalten und weniger reaktionsfähige Monohalogensubstitutionsprodukte der Alkylene bilden. Man erhält z. B. beim Versuch der Umwandlung von Äthylenbromid zu Glykol mit wäßrigem und alkoholischem Ätzkali *fast ausschließlich Vinylbromid* $CH_2:CHBr$, mit Alkalikarbonat *Glykol und Vinylbromid;* mit Wasser allein bei 100° [6]) oder mit Silberkarbonat und Wasser bei 55° bildet sich *nur Glykol.*

**e)** Aber auch bei Verwendung von Silberoxyd ist mitunter die Bildung von Alkylenen oder selbst der Eintritt von Umlagerungen nicht ausgeschlossen [7]).

---

[1]) Banse, B. 27, 2177 (1894). [2]) Günther, B. 23, 1061 (1890).
[3]) Flawitzky, A. 175, 380 (1875).
[4]) Dittmar und Kekulé, A. 162, 341 (1872); Einhorn und Ladisch, A. 310, 203 (1900). [5]) Häussermann und Beck, B. 25, 2445 (1892).
[6]) Niederist, A. 196, 354 (1879). [7]) Linnemann, A. 162, 15 (1872).

Wegen der Möglichkeit, durch Alkylenbildung und Kondensationsreaktionen unerwünschte Nebenprodukte zu erhalten, empfiehlt es sich, die Halogenverbindungen nicht direkt zu spalten, sondern sie zuerst in die *Essigsäureester* zu verwandeln und diese zu verseifen.

Die Überführung in die Essigsäureester läßt sich leicht mit **Silber-** oder **Kaliumacetat** in Eisessiglösung bewirken. Silberacetat hat für viele Umsetzungen den Vorteil, daß es bei niedrigerer Temperatur reagiert. Die Verseifung der Acetate wird mittels Alkalihydroxyd vorgenommen; an dessen Stelle läßt sich auch Ätzkalk oder Baryt verwenden [1]. Noch geeigneter erscheint die Verseifung durch kurzes Kochen mit 1—2 % Chlorwasserstoffsäure enthaltendem Methylalkohol [2].

**Darstellung von Äthylenglykol aus Glykoldiacetat.**

a) Glykoldiacetat. 60 g Äthylenbromid werden am Rückflußkühler mit 20 g Eisessig und 60 g frisch geschmolzenem, pulverisiertem Kaliumacetat zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt und sodann destilliert. Man versetzt das Destillat mit weiteren 60 g Äthylenbromid und 80 g Kaliumacetat, erhitzt wieder zwei bis drei Stunden zum Sieden und destilliert. Das Destillat wird unter Benutzung eines Hempelschen Aufsatzes durch fraktionierte Destillation in drei Fraktionen getrennt: 1. bis 140°, 2. 140—175°, 3. 175 bis zum Ende. Fraktion 2 und 3 liefern durch nochmalige Destillation zwischen 180—190° reines Glykoldiacetat. Was unter 180° übergeht, wird durch dreistündiges Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumacetat nochmals auf Glykoldiacetat verarbeitet. Gesamtausbeute 85 g.

b) Verseifung des Glykoldiacetats. 50 g Glykoldiacetat werden mit 35 g frisch gelöschtem, bei 150° getrocknetem Kalk im Rundkolben gemischt und zirka vier Stunden am Rückflußkühler auf 170—180° erhitzt. Man destilliert das gebildete Glykol unter Erzeugung eines möglichst guten Vakuums auf dem Luftbade ab, zunächst bei 150°, gegen das Ende bei 200°, schüttelt das Destillat zur Entfernung des unveränderten Glykoldiacetats zweimal mit dem gleichen Volumen trockenen Äthers, hebt die Ätherschicht, welche das Diacetat gelöst enthält, ab und destilliert das Glykol, indem man die Fraktion oberhalb 185° gesondert auffängt. Siedepunkt 197°. Ausbeute 16—18 g.

Noch besser verläuft die Verseifung des Diacetats durch kurzes Kochen mit Methylalkohol, der 1 % Chlorwasserstoff enthält.

In gleicher Weise gewinnt man leicht *Trimethylenglykol* $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ aus Trimethylenbromid über das Diacetat.

Es kann sich in gewissen Fällen empfehlen, aus den Halogenverbindungen statt der Essigsäureester die Ester anderer Säuren, z. B. der Benzoësäure, herzustellen und diese zu verseifen.

So gelangt man zu einer inaktiven Form der *Phenylglyzerinsäure* (IV.), indem man an Zimtsäureester (I.) Brom addiert, das Bromprodukt (II.) mit Silberbenzoat behandelt und den Dibenzoylkörper (III.) mit alkoholischem Kali verseift [3].

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOR \longrightarrow \text{II. } C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOR$$
$$\longrightarrow \text{III. } C_6H_5 \cdot CH(OCOC_6H_5) \cdot CH(OCOC_6H_5) \cdot COOR \longrightarrow \text{IV. } C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH.$$

**f)** Über weitere Fälle der intermediären Bildung von Estern zur Einführung der Hydroxylgruppe siehe S. 793. — Als Esterverseifung ist auch die Aufspaltung der Laktone zu betrachten, s. S. 509.

**g)** Die Methode der Alkoholgewinnung aus den Estern kann auch dazu dienen, um aus nicht ganz reinen oder technischen Produkten absolut reinen Alkohol darzustellen. Man bindet dann den zu reinigenden Alkohol zuerst an eine organische Säure und verseift hierauf den gereinigten Ester. Zum Teil ist darauf bereits S. 747 ff. hingewiesen worden. Als Säuren eignen sich u. a. Oxal-

---

[1]) Henry, C. 1899, I, 968. [2]) Henry, C. 1907, I, 1314.
[3]) Anschütz und Kinncutt, B. 12, 537 (1879).

säure [1]), Benzoësäure [2]), Ameisensäure [3]) neben den an genannter Stelle (S. 748 ff.) zitierten Kohlensäurederivaten. — Aus Kaliummethylsulfat haben Klason und Norlin [4]) durch Verseifung ganz reinen Methylalkohol hergestellt.

B. Es entstehen Phenole:

Der Austausch von aromatisch gebundenen Halogenatomen gegen Hydroxyl erfolgt namentlich in der Benzolreihe viel schwieriger als bei Halogenalkylen. Umsetzungsmittel sind **geschmolzene Alkalien** oder **alkalische Laugen,** seltener **Alkalikarbonate.**

**a)** Erleichtert wird die Reaktion, falls sich noch negative Substituenten im Kern befinden.

Während man aus Jodbenzol durch schmelzendes Kali keine Spur Phenol erhält, entsteht durch Erhitzen von m-Dibromtoluol $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Br_2$ (3 : 5) mit Alkali *Orzin* $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (OH)_2$ [5]). Durch Erhitzen von Perchlorbenzol $C_6Cl_6$ in Glyzerinlösung mit Ätznatron auf 250—280° gewinnt man *Perchlorphenol* $C_6Cl_5 \cdot OH$ [6]).

**b)** Bedeutend leichter austauschbar werden die Halogenatome unter dem Einfluß von Nitrogruppen, die sich im gleichen Benzolkern entweder in Ortho- oder in Parastellung befinden; auf in Metastellung befindliche Halogene macht sich der gleiche Einfluß der Nitrogruppe nicht geltend. Die Nitrohalogenverbindungen werden mit essigsauren, kohlensauren und ätzenden Alkalien behandelt.

*o-Nitrophenol* entsteht z. B. beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° und analog auch aus o-Bromnitrobenzol [7]).

**c)** Auch halogenierte Phenole tauschen das Halogen leichter gegen weitere Hydroxylgruppen beim Schmelzen mit Alkali aus.

Sym. Dibromphenol $(HO)C_6H_3Br_2$ bildet beim Schmelzen mit Kali *Phlorogluzin* $C_6H_3(OH)_3$ (1 : 3 : 5) [8]); *Brenzkatechin* $C_6H_4(OH)_2$ (1 : 2) entsteht aus o-Brom- oder o-Chlorphenol beim Erhitzen mit Alkalilauge unter Druck [9]).

Während die Reaktion mit Jodphenolen in der Regel normal verläuft, treten bei Anwendung von Chlor- und Bromverbindungen leicht Umlagerungen ein.

So entsteht aus p-Chlor- und p-Bromphenol nicht nur Hydrochinon $C_6H_4(OH)$ (1 : 4), sondern auch reichlich *Resorzin* $C_6H_4(OH)_2$ (1 : 3). Auch aus p-Chlorbenzolsulfosäure erzeugt die Alkalischmelze *Resorzin*.

**d)** Endlich kann auch eine gleichzeitig im Kern vorhandene Karboxylgruppe den Austausch des Halogens begünstigen.

m-Chlorbenzoësäure liefert beim Schmelzen mit Kali *m-Oxybenzoësäure* [10]).

**e)** In der Naphtalinreihe scheint die Reaktion im allgemeinen leichter vor sich zu gehen als in der Benzolreihe.

*α-Naphtol* wurde u. a. gewonnen durch Erhitzen von α-Bromnaphtalin mit Kalilauge auf 300°.

Die Beweglichkeit des Halogens steigt bei den α-Chlornaphtalinsulfosäuren mit zunehmender Zahl der Sulfogruppen.

α-Chlornaphtalin-$\alpha_2$, $\beta_1$, $\beta_4$-trisulfosaures Natrium gibt schon mit 12 %iger Natronlauge bei 150° Naphtoltrisulfosäure [11]).

---

[1]) Wöhler, A. 81, 376 (1852). [2]) Carius, A. 110, 210 (1859).
[3]) Grodzki und Krämer, B. 7, 1495 (1874); B. 9, 1928 (1876).
[4]) Klason u. Norlin, C. 1906, II, 1480. [5]) Nevile u. Winther, B. 15, 2992 (1882).
[6]) Weber u. Wolff, B. 18, 335 (1883). [7]) Zincke u. Walker, B. 5, 116 (1872).
[8]) Blau, M. 7, 632 (1886); C. 1887, 183. [9]) Merck, D.R.P. 84828; Winther, I, 210.
[10]) Demberg, A. 148, 222 (1868). [11]) D.R.P. 77996; Winther, I, 813.

Auch hier zeigt sich wieder der reaktionsbegünstigende Einfluß der Nitrogruppe z. B. bei den $\alpha_1\alpha_2$-, $\alpha_1\alpha_3$- und $\alpha_1\alpha_4$-Nitrochlornaphtalinen, welche Halogen gegen Hydroxyl unter dem Einfluß wäßriger oder alkoholischer Alkalien leicht austauschen [1]).

Auch in der Anthrachinonreihe ist die Reaktion leicht zu erzielen. *Exythrooxyanthrachinon* $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3 \cdot OH$ entsteht aus 1-Bromanthrachinon beim Erhitzen mit Kali und etwas Wasser auf 160°. Dibromanthrachinon liefert das *Alizarin.* — Beim Überschreiten bestimmter Temperaturgrenzen wirkt das Alkali oxydierend unter Einführung weiterer Hydroxyle (s. Bd. 2, S. 45).

Von den im Pyridinkern halogenierten Chinolinen geht das $\alpha$-Chlorchinolin schon beim **Erhitzen mit Wasser** auf 120° in Karbostyril über, während die $\beta$- und $\gamma$-Verbindungen erst mit Kaliumhydrat bei 200° reagieren.

## 4. Umwandlung der primären Amine.

(Vgl. auch unter Aminogruppe.)

### a) Eines aliphatischen Amins.

*1. Wird das salpetrigsaure Salz eines primären aliphatischen Amins erhitzt, so spaltet es sich in Alkohol, Stickstoff und Wasser.*

$$C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HONO = C_2H_5OH + N_2 + H_2O.$$

**Man nimmt diese Operation so vor,** daß man die wäßrige Lösung des salzsauren Amins mit in Wasser aufgeschlemmtem **Silbernitrit** versetzt, von Silberchlorid abfiltriert, das Filtrat erhitzt oder bei empfindlichen Substanzen der Selbstzersetzung überläßt und den gebildeten Alkohol mit Wasserdämpfen überdestilliert. — Man kann mitunter die Umsetzung auch so bewirken, daß man auf das Amin bei Gegenwart von Wasser **Salpetrigsäureanhydrid** einwirken läßt.

Die Reaktion ist nicht immer sicher, da infolge Umlagerungen anstatt der erwarteten primären Alkohole häufig sekundäre und tertiäre Alkohole und auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen.

Anormal ist z. B. die Bildung von *Isopropylalkohol* $(CH_3)_2CH(OH)$ aus normalem Propylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ neben dem normalen Alkohol, welch letzterer in einer Ausbeute von ca. 42 % entsteht. Normalbutylamin gibt *Isobutylalkohol.*

Zweiwertige Alkohole (Glykole) bilden sich gleichfalls bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamine, resp. beim Verreiben einer wäßrigen Lösung des Diaminhydrochlorids mit Silbernitrit. *Pentamethylenglykol,* $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ entsteht so aus Pentamethylendiamin [2]). Doch verläuft die Reaktion auch hier wenig glatt; es bilden sich als Nebenprodukte ungesättigte Verbindungen.

2. Statt die erwähnten Verfahren anzuwenden kann man in den meisten Fällen auch so vorgehen, daß *man die wäßrige Lösung eines Aminosalzes mit Natriumnitrit versetzt und noch einige Zeit erwärmt.*

**Lävulose** $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$ entsteht glatt aus Isoglukosamin $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2NH_2$, indem man das saure oxalsaure Salz des letztern in der zehnfachen Menge eiskalten Wassers löst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und schließlich auf 20° erwärmt [3]).

---

[1]) D.R.P. 117006, 117731; Winther, I, 800.

[2]) Demjanow und Dojarenko, B. 40, 2589 (1907); Gustavson und Demjanow, J. pr. [2] 39, 542 (1899). [3]) Fischer und Tafel, B. 20, 2569 (1887); 23, 2120 (1890).

In der Reihe der alizyklischen Verbindungen erfordert das Kochen der Lösung von salzsaurem Amin mit Natriumnitrit oder Kaliumnitrit, welche konzentriert und von neutraler Reaktion sein muß, gewöhnlich nicht weniger als 20 Stunden.

*3. Mit Wasser allein oder besser mittels verdünnter Salzsäure läßt sich die Aminogruppe des Triphenylmethylamins* $(C_6H_5)_3C \cdot NH_2$ *gegen Hydroxyl austauschen,* wenn man das salzsaure Salz dieser Base der Einwirkung der genannten Reagentien in der Wärme unterwirft; die freie Base jedoch ist dagegen viel widerstandsfähiger, und eigentümlicher Weise fällt rauchende Salzsäure das salzsaure Salz fast völlig unverändert aus [1]).

### b) Eines aromatischen Amins.

*Wird ein primäres aromatisches Amin in das Salz einer* **Diazoverbindung** *übergeführt* (s. Kapitel Diazoverbindungen) *und diese mit Wasser längere Zeit stehen gelassen, so entsteht unter Entwicklung von Stickstoff und Freiwerden der Säure ein Phenol.*

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + HOH = C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl.$$

Diese Reaktion ist allgemein anwendbar.

1. Man verwendet am besten die Diazosulfate oder die Chloride, nicht aber die Nitrate, da die frei werdende Salpetersäure nitrierend wirken kann. (Diazobenzolnitrat gibt bei der Zersetzung nicht nur Phenol, sondern auch Nitrophenol.) Führt Kochen mit Wasser nicht zum Ziel, so läßt sich eine Schwefelsäure vom Siedepunkt 140—150° verwenden [2]).

2. Vielfach wird die Diazoverbindung nicht isoliert, sondern aus dem primären Amin Phenol gewonnen, indem man das Diazotieren und das „Umkochen" nacheinander in der gleichen Lösung vornimmt.

**Darstellung von o-Kresol** $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Eine Lösung von 100 g o-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ in 3,3 l Wasser und 100 g Schwefelsäure (1,8) wird durch allmählichen Zusatz einer konzentrierten Lösung von 80 g Natriumnitrit diazotiert. Einen Überschuß an Nitrit erkennt man daran, daß die Flüssigkeit Jodkalium-Stärkepapier bläut. Die Diazolösung wird bis zur beginnenden Stickstoffentwicklung sich selbst überlassen, dann durch Einleiten von Wasserdampf allmählich angewärmt und schließlich das gebildete Kresol im Dampfstrom abdestilliert. Man versetzt das Destillat mit Natronlauge, filtriert, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und schüttelt es mit Äther aus. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Kresol wird durch Destillation gereinigt. Schmp. 31°. Sdp. 191°. Ausbeute 70 g.

3. Schwieriger ist es jedoch, die Aminogruppe von Aminophenolen auf diesem Wege durch Hydroxyl zu ersetzen. Die Reaktion gelingt hier nicht oder gibt nur geringe Ausbeute infolge Bildung harziger Nebenprodukte. Relativ am leichtesten verläuft die Reaktion bei den m-Aminophenolen, am schwierigsten bei den o-Aminophenolen. Bei solchen Körpern kann es sich empfehlen, die vorhandene Hydroxylgruppe zu alkylieren; doch auch so ist das Resultat nicht immer sicher.

Aminokresol-Methyläther $\overset{1}{CH_3} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{OCH_3}$ geht beim Diazotieren mit Schwefelsäure und Natriumnitrit und Umkochen mit viel Wasser quantitativ in *Kresorzinmethyläther*

---

[1]) K. Elbs, B. 17, 701 (1884); Hemilian u. Silberstein; B. 17, 741 (1884); vgl. auch O. Nauen, ebenda, S. 442.

[2]) Heinichen, A. 253, 280 (1889).

$\overset{1}{CH_3} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{4}{OCH_3}$ über, während man vom entsprechenden Aminokresol nur 10 % Rohausbeute an *Kresorzin* erhält [1]).

4. Ganz glatt gelingt jedoch der Ersatz der Diazogruppe bei diesen Aminophenolen und anderen schwer umzusetzenden Diazoverbindungen, indem man ihre Lösung in eine zum Sieden erhitzte wäßrige Lösung von **Kupfersulfat** einfließen läßt, die durch Einleiten von Wasserdampf im Kochen erhalten wird.

**Brenzkatechin** $\overset{1}{HO} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{OH}$ entsteht, indem man 500 g o-Aminophenol in bekannter Weise diazotiert und dann die Lösung in eine kochende Lösung von 1000 g Kupfersulfat in 1 l Wasser einfließen läßt [2]).

5. Will man von mehreren Aminogruppen im gleichen Moleküle nicht alle in die Hydroxylgruppe überführen, so sucht man die einen durch teilweises Acylieren (z. B. mit Oxalsäure oder Essigsäure) zu schützen.

**m-Aminophenol** $\overset{1}{HO} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{3}{NH_2}$ erhält man aus m-Phenylendiamin, indem man letzteres zunächst in *m-Aminophenyloxaminsäure* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$ überführt, diese diazotiert zur *m-Oxyphenyloxaminsäure* verkocht und letztere aufspaltet [3]) — Analog entstehen alkylierte m-Aminophenole.

**4-Amino-2-Kresol** $\overset{2}{HO} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH_2}$, resp. das Acetylderivat, entsteht durch Eintragen von Natriumnitrit in eine salzsaure Lösung von Monoacetyl-2,4-Toluylendiamin $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NHCOCH_3$ [4]).

**Anormale Reaktionen** treten hie und da beim Umkochen der Diazoverbindungen auf, die ihren Grund in Reduktionsvorgängen zu haben scheinen. So entsteht aus der Diazoverbindung des p-Amino-m-bromtoluols $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{4}{NH_2}$ *m-Bromtoluol* $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{Br}$. Es wird die Aminogruppe durch Wasserstoff statt Hydroxyl ausgetauscht [5]), während die Diazoverbindung des isomeren o-Amino-m-bromtoluols $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{2}{NH_2}$ in normaler Reaktion *m-Brom-o-Kresol* bildet. — Die Diazoverbindung des p-Amino-dibromtoluols gibt nur *Dibromtoluol.*

Ein Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf läßt sich am m-Nitro-o-toluidin $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{3}{NO_2}$ konstatieren. Beim Diazotieren einer salzsauren Lösung mit Natriumnitrit in der Wärme entsteht normal *m-Nitro-o-Kresol* $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot NO_2$, diazotiert man jedoch in der Kälte und erwärmt erst nachträglich, so bildet sich vorzugsweise *Nitroindazol* $NO_2 \cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}{>}NH$ [6]). Überhaupt bilden sich aus den Diazokörpern der nitrierten o-Methylaniline beim Kochen in mineralsaurer oder essigsaurer Lösung vorwiegend Indazole [7]).

6. **Direkter Ersatz** *der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe gelingt beim* **Kochen mit Alkalien** *bei jenen* Nitraminen, *deren Nitrogruppe sich in* Ortho- oder Parastellung *zur Aminogruppe befindet;* — auf metaständige Aminogruppen vermag die Nitrogruppe diesen Einfluß nicht auszuüben. In jenem Falle wird die Aminogruppe als Ammoniak abgespalten. Das Phenol ist mittels Mineralsäuren abzuscheiden [8]).

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + KOH = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OK + NH_3.$$

Ortho- und Paranitranilin liefern beim Kochen mit Alkalien am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung die entsprechenden *Nitrophenole.* Metanitranilin bleibt wie Anilin selbst gegen das gleiche Reagens unverändert. — Die angegebene Regel gilt auch für die Umwandlung der Aminogruppe in den Nitraminobenzoësäuren.

---

[1]) Limpach, B. 24, 4139 (1891).
[2]) Société chimique des usines du Rhônes, D.R.P. 167211; Winther, I, 211.
[3]) Ludwigshafen, D.R.P. 77131, 76419; Winther, I, 321.
[4]) Wallach, B. 15, 2832 (1882). [5]) Wróblewski, A. 168, 159; B. 17, 2704 (1884).
[6]) Witt, Noelting und Grandmougin, B. 23, 3635 (1890); B. 25, 3149 (1892).
[7]) Noelting, B. 37, 2556 (1904). [8]) Wagner, B. 7, 77 (1874).

Längeres Erhitzen mit **verdünnten Säuren** oder **Salzlösungen** vermag die Diamine in Dioxyverbindungen überzuführen [1]): o-Phenylendiamin in *Brenzkatechin*, m-Phenylendiamin in *Resorzin*, p-Phenylendiamin in *Hydrochinon.*

Mitunter geht die Auswechslung der Aminogruppe gegen die Hydroxylgruppe schon durch bloßes **Kochen mit Wasser** vor sich; die Reaktionsfähigkeit scheint mit der Zahl der Aminogruppen zu steigen.

**Phlorogluzin** $C_6H_3(OH)_3$ (1, 3, 5) entsteht beinahe quantitativ beim Erhitzen von mineralsauren Salzen des 1,3,5-Triaminobenzols bzw. der 1,2,4,6-Triaminobenzoësäure mit Wasser auf 100° unter Rückfluß und bei Luftausschluß, zweckmäßig in einer indifferenten Gasatmosphäre [2]).

**1,2,3,5-Tetraoxybenzol** entsteht durch längeres Kochen des salzsauren Salzes des Triaminophenols $HO \cdot C_6H_2 \cdot (NH_2)_3$, des Reduktionsproduktes der Pikrinsäure, mit Wasser. Zunächst entsteht salzsaures Trioxyaminobenzol $C_6H_2(OH)_3NH_2$, das bei weiterem Erhitzen mit Wasser auf 150° auch die letzte Aminogruppe gegen Hydroxyl austauscht.

*7. In der Naphtalinreihe kennt man neben der Umwandlung der Aminogruppe gegen die Hydroxylgruppe mittels der Diazoreaktion ebenfalls den direkten Austausch.*

**α-Naphtol** entsteht aus α-Naphtylamin, wenn man seine Salze mit Wasser auf 200° erhitzt [3]).

$$C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl + H_2O = C_{10}H_7 \cdot OH + NH_4 \cdot Cl.$$

Auch bei den Naphtylaminsulfosäuren vollzieht sich diese Umwandlung direkt beim Erhitzen mit **Kalilauge** oder **verdünnten Mineralsäuren** oder beim **Erhitzen der Salze mit Wasser** auf hohe Temperaturen.

**Chromotropsäure**, 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure (I) wird auf diesem Wege sowohl aus 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure (II) durch 5 %ige Natronlauge bei einem Druck von 22,5 Atmosphären und 265°, als auch aus 1,8-Naphtylendiamin-3,6-disulfosäure (III) erhalten [4]).

I: OH OH, $HO_3S$, $SO_3H$ — II: OH $NH_2$, $HO_3S$, $SO_3H$ — III: $NH_2$ $NH_2$, $HO_3S$, $SO_3H$

Bei Anwendung von Alkalien bleibt die $SO_3H$-Gruppe in den α-Naphtylamin-α-sulfosäuren im allgemeinen dann erhalten und wird nicht gegen Hydroxyl ausgetauscht, wenn die Sulfogruppe in Parastellung zur Aminogruppe steht. Die Alkalikonzentration beträgt in vielen Fällen nur 5—10 %, in anderen 60 %, bei Temperaturen von 200—250°. — Bei den α-Amino-β-sulfosäuren geht der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl ohne Angriff der Sulfogruppe meist nur mit verdünnten Alkalien von 5—10 % vor sich. (Über den Austausch der Sulfogruppe bei gleichzeitiger Erhaltung der Aminogruppe s. S. 780.)

Sehr leicht verläuft die Umwandlung von Amin zu Hydroxyl bei jenen Naphtylaminsulfosäuren, welche die Aminogruppe in α-Stellung enthalten und besonders bei jenen, deren $\beta_1$- und $\beta_2$-Stellung frei ist mittels der **Sulfitreaktion** [5]). *Diese beruht auf der Behandlung der Naphtylaminsulfosäuren mit Bisulfit,*

---

[1]) J. Meyer, B. 30, 2569 (1897).
[2]) Cassella, D.R.P. 102358; Winther, I, 240.
[3]) Farbwerke Höchst a. M., D.R.P. 74879, 76595; Winther, I, 799, 800.
[4]) D.R.P. 68721, 69190; Winther, I, 903.
[5]) Bucherer, J. pr. [2] 69, 49 (1904); D.R.P. 109102; Winther, I, 804; D.R.P. 115335, 126136, 134401; C. 1901, II, 1136, 1138; C. 1902, II, 868.

*bez. schwefliger Säure und Zersetzen der intermediär entstehenden Schwefligsäureester* (I) *mit Alkali* (II).

$$\text{I. } RNH_2 + 2NaSO_3H \rightarrow R \cdot O \cdot SO_2H + Na_2SO_3 + NH_3,$$
$$\text{II. } R \cdot O \cdot SO_2H + H_2O \rightarrow R \cdot OH + H_2SO_3.$$

Etwas schwieriger gelingt die Reaktion bei β-Naphtylaminen.

**1,4,8-Naphtoldisulfosäure** gewinnt man auf diese Weise aus der Naphtylamindisulfosäure.

$HO_3S$ $NH_2$ / $SO_3H$ → $HO_3S$ $OSO_2H$ / $SO_3H$ → $HO_3S$ $OH$ / $SO_3H$

Eine Mischung von 100 g 1,4,8-naphtylamin-disulfosaurem Natrium, 800 g Natriumbisulfitlösung (spez. Gew. 1,38 = 40° Bé = ca. 40 % $NaHSO_3$) und 400 ccm Wasser wird auf dem Dampfbade bis zur fast völligen Veränderung der Naphtylamin-disulfosäure erwärmt (Nachweis durch Diazotieren einer Probe und Kuppeln mit R-Salzlösung). Die Lösung wird mit so viel Natronlauge versetzt, daß sie auch nach dem Aufkochen, wobei Ammoniak entweicht, auf Phenolphtaleïn alkalisch reagiert. Durch Eingießen der alkalischen Lösung in Salzsäure und Entfernen der schwefligen Säure durch Erhitzen erhält man die weißen Kristalle der 1,4,8-Naphtoldisulfosäure.

Förderlich ist der Umwandlung der α-ständigen Amingruppe eine Sulfogruppe in Parastellung, hinderlich dagegen eine solche in Meta- oder Orthostellung.

Aus diesem Grunde liefert 1,8-Naphtylendiamin-5-Sulfosäure (I) die *1,8-Aminonaphtoldisulfosäure* (II). Dennoch läßt sich durch Einwirkung des Bisulfits in Acetonlösung die *8,1-Aminonaphtol-5-Sulfosäure* (III) gewinnen, indem durch das entstandene Acetonkondensationsprodukt das zur Sulfogruppe paraständige Amin geschützt wird. Hingegen versagt die Bisulfitreaktion (weil Metastellung der Sulfogruppe) an der 1,8-Naphtylendiamin-3,6-disulfosäure (IV).

I ($NH_2$ $NH_2$ / $SO_3H$) → II ($OH$ $NH_2$ / $SO_3H$) III ($NH_2$ $OH$ / $SO_3H$) IV ($NH_2$ $NH_2$ / $HO_3S$ $SO_3H$)

## 5. Umwandlung der Sulfosäuren.

*Beim Schmelzen von aromatischen Sulfosäuren mit Alkali wird die Sulfogruppe als Alkalisulfit abgespalten; es entstehen Alkaliphenolate.*

$$C_6H_5 \cdot SO_3Na + 2NaOH = C_6H_5 \cdot ONa + Na_2SO_3.$$

Man verwendet für diese Reaktion die Alkalisalze (in der Technik mit Vorliebe die Natriumsalze) der Sulfosäuren, welche entweder aus den entsprechenden Kalziumsalzen durch Umsetzung mit Natriumkarbonat gewonnen werden oder sich auch aus der wäßrigen Lösung des rohen Sulfonierungsgemisches direkt durch Sättigen mit pulverisiertem Kochsalz abscheiden[1]). Seltener wird die Schmelze mit Kalzium- oder Bleisalzen vorgenommen.

**Ausführung.** Das Alkalihydrat wird unter Zusatz von wenig Wasser in einem silbernen oder blanken eisernen Tiegel, noch besser in einem Nickeltiegel durch mäßiges Erwärmen geschmolzen; es soll ein gleichförmiger Brei entstehen. Augen und Hände

[1]) Gattermann, B. 24, 2121 (1891).

schützen! Die Substanz wird in die Schmelze in Pulverform eingetragen und darin mit einem Silber-, Eisen- oder Nickelspatel gut vermischt. Ist die Reaktion eingetreten, so zeigt eine Probe beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure Entwicklung von Schwefeldioxyd. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert an, worauf das Produkt sich ausscheidet oder mit Äther extrahiert wird.

**Darstellung von α- und β-Naphtol.** 10 Teile naphtalinsulfosaures Natrium werden in 30 Teile Natriumhydroxyd, die mit 1 Teil Wasser versetzt und auf 280° erhitzt sind, allmählich unter Umrühren eingetragen. Das verwendete Thermometer ist verkupfert oder steckt in einer mit Paraffin gefüllten Metallhülse, die gleichzeitig als Rührer dient. Man steigert die Temperatur ca. 10 Minuten auf 310—320°; nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, fällt das Naphtol mit Säure aus und reinigt es durch Vakuumdestillation. Ausbeute 55 % an angewandtem sulfosauren Natrium.

Kaliumhydrat wirkt mitunter besser als Natriumhydrat; z. B. gibt es beim Verarbeiten von Benzolsulfosäure mehr *Phenol* als Natriumhydrat. Letzteres veranlaßt die Entstehung von zwei- und dreiwertigen Phenolen (Brenzkatechin, Resorzin, Phlorogluzin), während das Ätzkali in diesem Fall nicht oxydierend wirken soll [1]).

Hin und wieder treten bei der Alkalischmelze Umlagerungen ein; so entsteht aus p-Benzoldisulfosäure *m-Dioxybenzol* (Resorzin).

Bei Anwesenheit mehrerer Sulfogruppen kann man die Reaktionstemperatur so wählen, daß nur ein Teil derselben in Hydroxylgruppen verwandelt wird. *m-Phenolsulfosäure* entsteht aus m- oder p-benzoldisulfosaurem Kali beim Erhitzen mit Ätzkali auf 170—180°. Auch aus den höher sulfurierten Verbindungen der Naphtalinreihe kann man durch teilweisen Ersatz der Sulfogruppen bei geeigneter Temperatur die Zwischenstufen der wichtigen *Oxynaphtalinsulfosäuren* erhalten; durch Anwendung höherer Temperaturen und längeres Verschmelzen werden weitere Sulfogruppen ausgetauscht.

Für die Naphtalinsulfosäuren und ihre Derivate, wie Naphtylaminsulfosäuren, Naphtolsulfosäuren, gelten gewisse Regelmäßigkeiten im Austausch der Sulfogruppe [2]):

a) Die in α-Stellung befindlichen Sulfogruppen werden im allgemeinen bedeutend leichter durch die Hydroxylgruppe ersetzt als die in β-Stellung befindlichen.

Beim Verschmelzen von 1,3-Naphtalinsulfosäure mit Ätzkali bei Temperaturen von 200—220° erhält man die *α-Naphtolmonosulfosäure (1,3)* [3]).

$SO_3H$ / $-SO_3H$ ⟶ OH / $-SO_3H$

b) Von den α-Naphtylamin-α-sulfosäuren scheinen nur jene beim Schmelzen mit Alkali die Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe unter Erhaltung der Amingruppe auszutauschen, welche die Sulfogruppe nicht im gleichen Kern enthalten. (Vgl. die Umwandlung der Aminogruppe unter Erhaltung der Sulfogruppe S. 778.) Dementsprechend wird in den Reaktionen I, II, III die Aminogruppe konserviert, in der Reaktion IV hingegen vor der Sulfogruppe angegriffen [4]).

---

[1]) Degener, J. pr. [2] 20, 300 (1879).
[2]) Winther, Patente der org. Chemie (1908) I, S. 739.
[3]) Ludwigshafen, D.R.P. 57910, Winther, I, 802.
[4]) D.R.P. 55404, 75317; Winther, I, 862, 866.

c) In den α-Naphtylamin-α-sulfosäuren und den α-Naphtol-α-sulfosäuren wird am leichtesten die Sulfogruppe in $\alpha_4$-Stellung durch Hydroxyl ersetzt. Dieser Regel entsprechen folgende Reaktionen[1]:

d) α-Naphtylamin- und α-Naphtol-β-sulfosäuren scheinen am leichtesten die $\beta_4$- und $\beta_3$-Sulfogruppen auszutauschen; β-Naphtylamin- und β-Naphtol-β-sulfosäuren hingegen am leichtesten die $\beta_4$- und $\beta_2$-Sulfogrupen.

Sehr reaktionsfähig ist die Sulfogruppe der Anthrachinon-α-sulfosäuren, die sich durch Erhitzen mit Kalkmilch in die betreffenden Oxyanthrachinone umwandeln lassen. Vgl. auch unter Chinongruppe.

**Anthrarufin** und **Chrysazin** entstehen, wenn man die entsprechenden 1,5- resp. 1,8-Anthrachinondisulfosäuren mit 1—2 Teilen Kalk und 10—20 Teilen Wasser vier bis acht Stunden auf 180—200° erhitzt[2].

Über die leichte Einführung weiterer Hydroxyle in die Anthrachinonderivate siehe Oxydation S. 45 ff.

## 6. Umwandlung der Nitrogruppe.

(Vgl. auch unter Nitrogruppe.)

Der direkte Ersatz der Nitrogruppe durch die phenolische Hydroxylgruppe gelingt selten; der gewöhnliche Weg führt indirekt über die Amine und Diazoverbindungen. Doch gelingt dieser Austausch z. B. beim o-Dinitrobenzol, welches beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in *o-Nitrophenol* übergeht[3].

## 7. Abspaltung von Kohlenoxyd aus Karbonsäuren.

*Tertiäre rein aromatische Säuren, wie die Triphenylessigsäure* $(C_6H_5)_3C \cdot COOH$, *spalten beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure ent-*

---

[1]) D.R.P. 75317, 75055, 80741, 80667, 81282; Winther, 866, 867, 878, 899, 901.
[2]) R. E. Schmidt, B. 37, 69 (1904).
[3]) Laubenheimer, B. 9, 1828 (1876).

*weder bei Zimmertemperatur oder bei schwachem Erwärmen meist quantitativ Kohlenoxyd ab;* durch Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser fällt das entsprechende Karbinol aus [1]).

$$(C_6H_5)_3C \cdot COOH = (C_6H_5)_3C \cdot OH + CO.$$

**Darstellung des p-Oxytriphenylkarbinols** $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4OH$. 2 g p-Oxytriphenylessigsäure werden unter Kühlung mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und nach vollständiger Lösung in viel kaltes Wasser gegossen. Der gelbe Niederschlag wird aus 50 %iger Essigsäure unter Zusatz von viel heißem Wasser umkristallisiert.

Unterwirft man andere, nicht rein aromatische tertiäre Säuren der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure, so ist zwar auch hier die Kohlenoxydabspaltung eine quantitative, jedoch unterliegen die intermediär gebildeten Karbinole leicht einer weiteren Veränderung durch die konzentrierte Schwefelsäure, indem entweder arylierte Olefine entstehen (z. B. aus den Methyldiarylessigsäuren) oder Sulfosäuren (z. B. aus der Dimethylphenylessigsäure und der Trimethylessigsäure) [2]). Bei diarylierten Essigsäuren (z. B. Diphenylessigsäure) ist die Abspaltung von Kohlenoxyd und die Bildung von Karbinolen viel weniger glatt, noch geringer bei monoarylierten Essigsäuren.

## B. Einführung durch metallorganische Synthesen.

### 1. Magnesiumverbindungen [3]).

Außerordentlich fruchtbar für die Gewinnung der verschiedensten Alkohole sind jene Reaktionen mit den Organomagnesiumverbindungen, die man allgemein als die *Grignardschen Synthesen* bezeichnet. Es sei hier von vornherein bemerkt, daß **alle diese Reaktionen mit sehr gut getrockneten Reagenzien und in absolut trockenen Gefäßen vorgenommen werden müssen.**

#### a) Zu **primären Alkoholen** gelangt man

**1.** von den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkylhalogeniden ausgehend, wenn man die letzteren durch Erwärmen ihrer ätherischen Lösung mit Magnesium in das Organomagnesiumsalz überführt, auf dieses **Formaldehyd,** bez. dessen polymere Modifikation Trioxymethylen einwirken läßt und das entstandene Produkt mit verdünnten Säuren zerlegt. Vom Äthylbromid gelangt man so zum primären *Propylalkohol,* vom Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ zum *Phenyläthylalkohol* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ usw. [4]).

$$\underset{\text{Äthylbromid}}{C_2H_5Br} \xrightarrow{+Mg} \underset{\text{Äthylmagnesiumbromid}}{C_2H_5MgBr} \xrightarrow{+CH_2O} CH_2\begin{cases} OMgBr \\ C_2H_5 \end{cases} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{Propylalkohol}}{CH_2\begin{cases} OH \\ C_2H_5 \end{cases}} + Mg\begin{cases} Br \\ OH \end{cases}$$

[1]) Bistrzycki mit Herbst, Zurbriggen, Schick, Gyr, v. Siemiradzki, Tarczynski, B. 34, 3073 (1901); 36, 3558 (1903); 37, 656, 662 (1904); 38, 839, Anm. 2, 1822 (1905); 39, 63 Anm. 3 (1906); Tarczynski, Inaug.-Dissert., (1904), Freiburg, Schweiz, S. 34; Fries und Kohlhaas (Kohlhas, Dissert., Marburg 1905, S. 26); H. v. Liebig, J. pr. [2] 76, 276, 368 (1907).

[2]) Bistrzycki mit Reintke u. Mauron, B. 38, 839 (1905); 40, 4370 (1907).

[3]) Zusammenfassende Arbeiten: J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Ahrens' Sammlung Bd. X, Heft 3/4, Bd. XII, Heft 11/12. — Klages: Ch. Z. 29, 19 (1905).

[4]) Grignard u. Tissier, C. r. 134, 107 (1902); C. 1902, I, 414; Grignard, Bl. [3] 29, 953 (1903); Tiffeneau, Delange, C. r. 137, 573 (1903); Zelinsky, B. 41, 2628 (1908).

**Darstellung von razemischem Amylalkohol** $(C_2H_5)(CH_3)CH \cdot CH_2OH$. 325 g sekundäres Butylbromid (aus sekundärem Butylalkohol und Phosphortribromid erhalten) werden in 600 g Äther gelöst und durch Zusatz von 57 g Magnesiumband und einem Jodkristall in die Magnesiumverbindung übergeführt, indem man durch Zufügen von einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff die Reaktion etwas mäßigt. Das Metall ist nach drei Stunden in Lösung gegangen; man erwärmt noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Dann trägt man 70 g zuvor im Vakuum bei 100° getrocknetes Trioxymethylen auf einmal ein; es löst sich sofort vollständig auf. Man läßt zwölf Stunden stehen und beendigt die Reaktion durch 24 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Die ätherische Lösung wird allmählich mit einem Überschuß an verdünnter Schwefelsäure versetzt und die wäßrige Schicht mehrmals ausgeäthert. Der Ätherauszug wird mit einer gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat gewaschen, über wasserfreiem Karbonat getrocknet und schließlich rektifiziert. Bei 128—131° gehen 145 g reiner Alkohol (= 75 % der Theorie) über, bei 195—205° etwa 15 g Formal $CH_2(OC_5H_{11})_2$ [1].

Primäre Alkohole lassen sich auch darstellen, wenn man **Äthylenoxyd** mit Alkylmagnesiumhaloiden zur Reaktion bringt, das Additionsprodukt erwärmt und mit Wasser zersetzt [2].

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{C_2H_5MgBr} \begin{matrix} CH_2 \cdot OMgBr \\ \cdot \\ CH_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot OH \\ \cdot \\ CH_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

Äthylenoxyd Äthylmagnesiumbromid Prim. Butylalkohol

**Darstellung von n-Butylalkohol.** In 20 g unter 0° abgekühltes Äthylmagnesiumbromid werden 13 g auf — 15° abgekühltes, mit 50 g Äther verdünntes Äthylenoxyd eingetragen; nach 24 Stunden wird der Äther abdestilliert. Am Schluß der Destillation tritt heftige Reaktion unter Wärmeentwicklung und Aufblähen der Masse ein. Das Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser zersetzt, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit Kaliumkarbonat gesättigt, mit Äther extrahiert und der Ätherauszug destilliert. Ausbeute 83 % [3].

Auch die Homologen des Äthylenoxyds reagieren unter der Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden zuweilen ganz analog [4], z. B.:

$$\underset{\text{Propylenoxyd}}{CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \; (>O<)} \xrightarrow{C_2H_5MgBr} \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ OMgBr \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Methyl-n-propyl-Karbinol}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7}$$

Es entstehen also aus monoalkylierten α-Alkylenoxyden sekundäre Alkohole. Mit dialkylierten α-Alkylenoxyden verläuft die Reaktion etwas verschieden; es entstehen — vielleicht unter intermediärer Bildung von Aldehyden oder Ketonen — tertiäre Alkohole, z. B. aus Isobutylenoxyd und Methylmagnesiumjodid *Methylisopropyl-Karbinol* (I), aus s-Dimethyl-äthylenoxyd und Methylmagnesiumjodid *Dimethyläthyl-Karbinol* (II), vgl. S. 784 u. 786.

$$\text{I} \quad (CH_3)_2C - CH_2 \;(>O<) \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CHO \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$$

$$\text{II} \quad CH_3 \cdot CH - CH \cdot CH_3 \;(>O<) \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$$

2. Ferner sind primäre Alkohole darstellbar, indem man in die ätherische Lösung der Organomagnesiumverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur trockene **Luft oder Sauerstoff** einleitet und die Reaktionsmasse mit Wasser zersetzt [5].

**Benzylalkohol** entsteht so in einer Ausbeute von 80 % aus Benzylmagnesiumchlorid.

$$C_6H_5 \cdot CH_2MgCl \xrightarrow{O} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot MgCl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5 \cdot CH_2OH$$

---

[1]) Freundler und Damond, Bl. [3] 35, 110 (1906).
[2]) Blaise, C. r. 134, 551 (1902); C. 1902, I, 856.
[3]) Grignard, Bl. [3] 29, 946 (1903).
[4]) Henry, C. r. 145, 21, 154, 406, 453 (1907); C. 1907, II, 445.
[5]) L. Bouveault, Bl. [3] 29, 1051 (1903); Grignard, C. r. 138, 1048 (1904); C. 1904, I, 1493.

Man löst 1 Mol. Benzylchlorid in Äther und läßt es mit 1 Atom Magnesium reagieren. Hierauf leitet man einen ziemlich raschen Strom von ganz reinem Sauerstoff ein, welcher vollständig unter Erwärmung des Äthers absorbiert wird. Nach dem Erkalten bildet sich eine feste, weiße Masse, die mit Wasser und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird. Die Ätherschicht wird gewaschen, dann destilliert. Nebenprodukt etwas Dibenzyl.

3. Endlich läßt sich die Synthese primärer ein- nnd mehrwertiger Alkohole durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen RMgX auf die **Halogenderivate ein- und mehratomiger Alkohole** bewerkstelligen [1]).

**Phenyläthylalkohol** $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ entsteht aus Phenylmagnesiumbromid und Glykolmonochlorhydrin. Auf letzteres wirkt Phenylmagnesiumbromid zunächst unter Eintritt in die Hydroxylgruppe.

$$C_6H_5MgBr + CH_2Cl \cdot CH_2OH \longrightarrow CH_2Cl \cdot CH_2OMgBr.$$

Auf das Reaktionsprodukt läßt man ein zweites Mol. Phenylmagnesiumbromid einwirken; es kann aber für die Gewinnung anderer Alkohole auch eine von der ersteren verschiedene Organomagnesiumverbindung R'MgX sein. Man destilliert einen Teil des Äthers am besten in Gegenwart von Benzol oder Toluol ab und zersetzt die Reaktionsmasse mit Eis. Die Ausbeute beträgt meistens über 80 %.

$$C_6H_5MgBr + CH_2Cl \cdot CH_2OMgBr \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OMgBr \xrightarrow{H_2O} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

Ist das Halogenatom der verwendeten halogenierten Alkohole sekundär oder tertiär, so bilden sich auch Alkohole mit diesem Charakter.

## b) Sekundäre Alkohole.

1. Die Organomagnesiumverbindungen reagieren auch leicht mit **Aldehyden** unter Bildung von Additionsprodukten, die sich mit Wasser oder verdünnten Säuren zerlegen lassen, wobei sekundäre Alkohole entstehen [2]). So bildet sich aus Acetaldehyd und Methylmagnesiumjodid der *Isopropylalkohol.*

$$CH_3 \cdot C\begin{cases} O \\ H \end{cases} \xrightarrow{+ CH_3MgJ} CH_3 \cdot C\begin{cases} OMgJ \\ CH_3 \\ H \end{cases} \xrightarrow{+ H_2O} CH_3 \cdot C\begin{cases} OH \\ CH_3 \\ H \end{cases}$$

**Darstellung von Benzhydrol** $(C_6H_5)_2 \cdot CH(OH)$. 5 g Magnesium und ein Körnchen Jod werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 33 g Brombenzol und 100 ccm Äther zusammengebracht und das Gemisch zum Einleiten der Reaktion auf dem Wasserbade kurz angewärmt. Dann schaltet man die Wärmequelle aus und überläßt die Reaktion bis zum fast völligen Verschwinden des Magnesiums sich selbst, worauf man noch zirka eine Viertelstunde erwärmt. Unter Kühlung und Umschütteln läßt man die Lösung in ein Gemisch von 22 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 60 ccm Äther einfließen, versetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und hierauf mit ca. 60 ccm verdünnter Salzsäure (20 %ig). Man hebt die Ätherschicht ab, schüttelt sie mit verdünnter wäßriger Natriumbisulfitlösung, trennt die Ätherschicht nochmals und dampft den Äther ab. Das zurückbleibende Benzhydrol wird aus Ligroïn umkristallisiert.

2. Zur Gewinnung der sekundären Alkohole kann man die Organomagnesiumverbindungen auch auf **Ameisensäureester** einwirken lassen [3]).

So erhält man in einer Ausbeute von 73 % **Diäthylkarbinol** $(C_2H_5)_2CHOH$ bei der Umsetzung von Ameisensäureester mit Magnesiumäthylbromid. Es wirkt bei dieser Reaktion auf die zunächst entstehende Doppelverbindung noch ein zweites Mol. der Magnesiumverbindung ein.

$$H \cdot C\begin{cases} O \\ OC_2H_5 \end{cases} \longrightarrow HC\begin{cases} OMgBr \\ C_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} \longrightarrow HC\begin{cases} OMgBr \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} \longrightarrow HC\begin{cases} OH \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

---

[1]) Grignard, C. r. 141, 44 (1905); C. 1905, II, 470; D.R.P. 164883; C. 1905, II, 1751; A. ch. [8] 10, 23 (1907); Henry, R. 26, 419, 430 (1907).

[2]) Grignard, C. r. 130, 1322 (1900); A. ch. [7] 24, 460 (1901); C. 1900, II, 33.

[3]) Grignard, C. r. 132, 336 (1901); C. 1901, I, 612.

## c) Tertiäre Alkohole.

**1.** Bei der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf **Säureester** (mit Ausnahme des Ameisensäureesters, welcher sekundäre Alkohole bildet s. o.) erhält man tertiäre Alkohole [1]).

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix} /O \\ \backslash OC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+C_2H_5MgBr} CH_3 \cdot C\begin{matrix} /OC_2H_5 \\ -C_2H_5 \\ \backslash OC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+C_2H_5MgBr}$$

Essigsäureester

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix} /OMgBr \\ -C_2H_5 \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} CH_3 \cdot C\begin{matrix} /OH \\ -C_2H_5 \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix}$$

Methyl-diäthylkarbinol

**Darstellung von m-Tolyldiphenylkarbinol** $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4 \cdot CH_3$. 39,3 g m-Toluylsäuremethylester werden zu einer aus 12,6 g Magnesium, 88,2 g Brombenzol und einem Körnchen Jod gewonnenen ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid (s. o. die Darstellung von Benzhydrol) tropfen gelassen. Nach beendigter Reaktion wird das braungelbe, ölige Produkt unter Kühlung mit Wasser und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die ätherische Schicht abgehoben, der Äther abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung von unverändertem Brombenzol und Ester mit Wasserdampf behandelt. Man kristallisiert aus Benzol um. Rohausbeute 80 % [2]).

**2.** Die Reaktion geht auch vor sich zwischen Magnesiumhalogenalkylen bez. -arylen und **Karbonsäuren** oder **Salzen** dieser Säuren [3]).

**3.** Statt von Säuren oder Säureestern auszugehen, kann man die Addition der Magnesiumverbindungen auch an **Kohlendioxyd** vornehmen und auf das Additionsprodukt zwei Moleküle Organomagnesiumsalze reagieren lassen [4]).

$$O:C:O \xrightarrow{+C_2H_5MgBr} O=C\begin{matrix} /OMgBr \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+C_2H_5MgBr} \begin{matrix} BrMgO \backslash \\ C_2H_5 / \end{matrix} C \begin{matrix} /OMgBr \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+C_2H_5MgBr}$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \backslash \\ C_2H_5 / \end{matrix} C \begin{matrix} /OMgBr \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} C_2H_5 \backslash \\ C_2H_5 / \end{matrix} C \begin{matrix} /OH \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix}$$

*Triphenylkarbinol* entsteht außer durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die entsprechende Magnesiumverbindung auch durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff, Phosgen, Chlorkohlensäureester [5]).

**4.** Wie die Säureester dienen auch die **Säurechloride** und **Säureanhydride** zur Gewinnung von tertiären Alkoholen [6]). Der Reaktionsverlauf ist ein ähnlicher wie für die Ester, nämlich für die Säurechloride:

$$CH_3 \cdot COCl \xrightarrow{+C_2H_5Mg} CH_3 \cdot C\begin{matrix} /OMgBr \\ -C_2H_5 \\ \backslash Cl \end{matrix} \xrightarrow{+C_2H_5MgBr}$$

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix} /OMgBr \\ C_2H_5 \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} CH_3 \cdot C\begin{matrix} /OH \\ -C_2H_5 \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix}$$

Für die Säureanhydride:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C\begin{matrix} /O \\ \backslash \end{matrix} \\ \quad O \\ CH_3 \cdot C\begin{matrix} / \\ \backslash O \end{matrix} \end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5MgBr} \begin{matrix} CH_3 \cdot C\begin{matrix} /OMgBr \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix} \\ \quad O \\ CH_3 \cdot C\begin{matrix} / \\ \backslash O \end{matrix} \end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5MgBr} CH_3 \cdot C\begin{matrix} /OMgBr \\ -C_2H_5 \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} CH_3 \cdot \begin{matrix} /OH \\ -C_2H_5 \\ \backslash C_2H_5 \end{matrix}$$

---

[1]) Grignard, C. r. 132, 336 (1901); C. 1901, I, 612; Béhal, C. r. 132, 480 (1901); C. 1901, I, 724; Masson, C. r. 132, 483 (1901); C. 1901, I, 725.
[2]) Bistrzycki und Gyr, B. 37, 1251 (1904).
[3]) Elberfeld, D.R.P. 166898, 166899; Winther, I, 28, 29.
[4]) Grignard, C. r. 138, 152; Bl. [3] 31, 751 (1904); C. 1904, I, 577.
[5]) Weigert, B. 36, 1010 (1903); Schröter, ebenda 3005; Houben, ebenda 3087.
[6]) Tissier und Grignard, C. r. 132, 683 (1901); C. 1901, I, 930.

Zur Milderung der äußerst heftigen Reaktion wird das Chlorid oder Anhydrid, mit dem vier- bis fünffachen Volumen Äther verdünnt, zu der Magnesiumverbindung unter Eiskühlung zugegeben.

*Dimethylphenylkarbinol* $C_6H_5C(OH)(CH_3)_2$ entsteht durch Einwirkung von Methylmagnesiumchlorid sowohl auf Benzoylchlorid wie auf Benzoësäureanhydrid.

Aus dem Chlorid der Kohlensäure, dem Phosgen $COCl_2$, in Form der 20 %igen Toluollösung und 3 Mol. der Organomagesiumsalze der Methan- und Äthanreihe erhält man ausschließlich tertiäre Alkohole in einer Ausbeute von 50 %, mit den homologen Verbindungen gleichzeitig sekundäre Alkohole; so liefert Propylmagnesiumbromid ein Gemisch von *Dipropyl-* und *Tripropylkarbinol.* Mit 2 Mol. Organomagnesiumsalzen bildet sich ein Gemisch von tertiären und sekundären Alkoholen nebst Kohlenwasserstoffen [1]).

5. Tertiäre Alkohole entstehen auch, wenn man die Organomagnesiumverbindungen mit **Ketonen** zur Reaktion bringt [2]).

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CO \xrightarrow{+R''MgBr} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OMgBr \\ R'' \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ R'' \end{matrix}$$

**Tertiärer Butylalkohol** $(CH_3)_3C \cdot OH$ (Trimethylkarbinol) entsteht zu 70 % der theoretischen Ausbeute aus Aceton und Methylmagnesiumjodid.

**Abweichungen von dieser allgemeinen Reaktion** sind jedoch verschiedentlich beobachtet worden. So können tertiäre Alkohole unter intramolekularer Wasserabspaltung zu Alkylenen führen. Auch sekundäre Alkohole können unter Umständen entstehen [3]).

In halogensubstituierten Ketonen läßt sich bei geeigneter Stellung von Halogen und Karboxyl zueinander die Grignardsche Synthese unter Umständen an einem einzigen Molekül verwirklichen, und auf diesem interessanten Wege können dann **zyklische tertiäre Alkohole** entstehen. So erhält man aus 1-Jod-5-Hexanon durch Einwirkung von Magnesium **Methyl-1-zyklopentanol-1** [4]).

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2J \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}$$

6. Wie auf Ketone wirken die Organomagnesiumsalze auf **Laktone** [5]) unter Bildung von tertiären Alkoholen; ebenso reagieren **zyklische Ketone,** wie z. B. Xanthon [6]), und **Chinone,** wie Anthrachinon [7]) und Phenanthrenchinon [8]) usw.

Auf $\alpha,\beta$-ungesättigte Ketone (mit der konjugierten Doppelbindung $\dot{C}:\dot{C} \cdot C:O$) wirken Organomagnesiumverbindungen entweder im Sinne der Gleichung I unter Bildung eines *ungesättigten Alkohols* ein, oder entsprechend der Reaktion II unter Bildung eines *gesättigten Ketons* [9]).

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot (CH_3)C:O \xrightarrow{+RMgX} C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot (CH_3)C<\!\!\begin{matrix} OMgX \\ R \end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot (CH_3)C<\!\!\begin{matrix} OH \\ R \end{matrix}$$

---

[1]) Grignard, C. r. 136, 815 (1903); C. 1903, I, 1077.
[2]) Grignard, C. r. 130, 1322 (1900); C. 1900, II, 33; A. ch. [7] 24, 433 (1901).
[3]) Sabatier und Mailhe, C. r. 141, 289 (1905); C. 1905, II, 752.
[4]) Zelinsky und Moser, B. 35, 2684 (1902). [5]) Houben, B. 37, 489 (1904).
[6]) Ullmann u. Engi, B. 37, 2370 (1904); Bünzli u. Decker, B. 37, 2933 (1904).
[7]) Haller und Guyot, C. r. 138, 327, 1251 (1904); C. 1904, I, 814.
[8]) Werner und Grob, B. 37, 2892 (1904).
[9]) Kohler, Am. Soc. 37, 369 (1907); 38, 511 (1907); C. 1907, I, 1538; C. 1908, I, 225.

$$\text{II. } C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot (C_6H_5)C:O \xrightarrow{+RMgX} C_6H_5 \cdot CH(R) \cdot CH:(C_6H_5)C \cdot OMgX \longrightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CH(R) \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)C:O$$

Welches der beiden möglichen Reaktionsprodukte vorwiegend entsteht, hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie der Zahl und Art der in Nachbarschaft zu den beiden Doppelbindungen befindlichen Substituenten, dem Charakter des Magnesiumderivates, auch von der Temperatur, der Konzentration und dem Lösungsmittel.

7. Läßt man Organomagnesiumverbindungen auf **Ketene** $(R)(R')C:C:O$ einwirken, so erhält man *ungesättigte Alkohole.* Vgl. Aldehyd- und Ketongruppe S. 467.

---

Durch geeignete Wahl der Ausgangsmaterialien für die Grignardsche Reaktion lassen sich neben einer Hydroxylgruppe **noch eine zweite solche Gruppe,** eine Ketogruppe, Karboxylgruppe, Aminogruppe usw. **in das gleiche Molekül einführen.** Es lassen sich demnach mittels der Organomagnesiumverbindungen Glykole, Ketonalkohole, Oxysäuren, Aminoalkohole gewinnen.

**d) Glykole** werden erhalten:

1. aus Oxyaldehyden (Aldolen)[1])

$$\underset{\text{Acetaldol}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO} \longrightarrow \underset{\text{Pentandiol (2,4)}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3}$$

2. aus Ketonalkoholen[2])

$$\underset{\text{Diacetonalkohol}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2} \longrightarrow \underset{\text{2,4-Dimethylpentandiol}}{(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2}$$

3. aus Diketonen[3])

$$\underset{\text{Diacetyl}}{CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Tetramethyläthylenglykol}}{(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2}$$

Der Reaktion sind auch Anthrachinon und Phenanthrenchinon zugänglich, s. o. S. 786.

4. aus Oxysäureestern bez. deren Äthern[4])

$$\underset{\text{Glykolsäureester}}{CH_2(OH) \cdot COOR} \longrightarrow \underset{\text{Diphenyläthylenglykol}}{CH_2(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2}$$

$$\underset{\text{Äthoxyessigsäureester}}{C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot COOR} \longrightarrow \underset{\text{Diäthyl-äthoxy-methylkarbinol}}{C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2}$$

5. aus Ketonsäureestern[5])

$$\underset{\alpha\text{-Äthylacetessigester}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOR} \longrightarrow \underset{\text{2,4-Dimethyl-3-äthylpentandiol-(2,4)}}{(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(OH)(CH_3)_2}$$

6. aus Dikarbonsäureestern[6])

$$\underset{\text{Malonsäureester}}{ROOC \cdot CH_2 \cdot COOR} \longrightarrow \underset{\text{3,5-Diäthyl-heptandiol-(3,5)}}{(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2}$$

7. aus Glyzerin-$\alpha$-Chlorhydrin[7]).

Dabei entstehen infolge eigentümlicher Umlagerungen primär-tertiäre $\alpha$-Glykole statt der erwarteten primär-sekundären $\alpha$-Glykole.

$$\underset{\text{Glyzerinchlorhydrin}}{ClCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH} \xrightarrow{C_5H_{11}MgBr} \underset{\text{Dimethyl-2,5-hexandiol-(5,6)}}{(CH_3)(C_5H_{11})C(OH) \cdot CH_2OH}$$

---

[1]) Franke und Kohn, B. 37, 4730 (1904); M. 27, 1097 (1906).
[2]) Franke u. Kohn, M. 28, 997 (1907); vgl. auch Sommelet, Bl. [4] 1, 391 (1907).
[3]) Zelinsky, B. 35, 2138 (1902).
[4]) Paal und Weidenkoff, B. 39, 2062 (1906); Béhal und Sommelet, Bl. [3] 31, 300 (1904). [5]) Grignard, C. r. 135, 627; C. 1902, II, 1359; A. ch. [7] 27, 567 (1902).
[6]) Valeur, C. r. 132, 833 (1901); 136, 694 (1903); C. 1901, I, 999; C. 1903, I, 967; Dilthey und Last, B. 37, 2639 (1904). [7]) Grignard, A. ch. [8] 10, 23, 35 (1907).

8. aus $\alpha$-Chlorketonen oder $\alpha$-Chlorsäureestern[1]).

Es entstehen zunächst $\alpha$-chlorierte tertiäre Alkohole (I); mit Alkali gehen sie in Alkylenoxyde (II) über, und diese bilden mit Wasser und wenig Schwefelsäure die entsprechenden Glykole (III).

$$\text{I}\ \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH_2Cl \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\underset{\diagdown O \diagup}{C\ \cdot\ CH_2} \longrightarrow \text{III}\ \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH_2(OH)$$

9. aus Phtalid[2]).

Es entstehen primär-tertiäre Alkohole der aromatischen Reihe durch Einwirkung eines Überschusses der metallorganischen Verbindung.

$$C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\!\!>O \xrightarrow{CH_3MgJ} C_6H_4\!\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot OH\\CH_2OH\end{matrix}$$

Phtalid — Dimethyl-o-methylol-phenylkarbinol

e) **Ketonalkohole** entstehen unter Umständen bei der Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Diketone. Aus Benzil $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ entsteht in vortrefflicher Ausbeute *Phenylbenzoin* $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid[3]); s. ferner S. 481.

**Darstellung von Phenylbenzoïn.** Zu einer Lösung von 8 g Benzil in 50 ccm Äther wird unter Kühlung eine aus 7,5 g Brombenzol bereitete Lösung von Phenylmagnesiumbromid gegeben und sodann eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der gebildete Niederschlag wird rasch abgesaugt und in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet die abgehobene Ätherschicht mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und kristallisiert den Rückstand aus Ligroïn. Schmp. 87—88°.

f) **Oxysäuren** entstehen zum Teil aus Ketonsäureestern und ferner aus Oxalestersäurechlorid mittels der Magnesiumverbindungen[4]).

g) **Aminoalkohole** durch Anwendung von Aminosäuren[5]).

h) **Phenole.** In geringer Ausbeute (5—10 %) lassen sich Phenole und Naphtole erhalten, indem man durch die ätherische Lösung der Arylmagnesiumverbindungen kohlendioxydfreie trockene Luft oder Sauerstoff leitet[6]).

## 2. Synthesen mittels Kalzium.

Es liegen auch Versuche vor, an Stelle von Magnesium metallisches Kalzium für die Grignardsche Reaktion zu verwenden, doch hat die Methode noch keinen allgemeinen Eingang in die Laboratorien gefunden[7]).

Erhitzt man Jodbenzol, welches in absolutem Äther gelöst ist, mit möglichst fein verteiltem Kalzium unter Zusatz einer Spur Jod, so tritt nach etwa einer Stunde Reaktion ein und das Kalzium geht schließlich zum größten Teil in ein hellbraunes Pulver über, welches in Äther ziemlich löslich ist. Zusatz von Benzaldehyd zur Ätherlösung führt wie bei Anwendung von Magnesium zum *Benzhydrol.*

## 3. Organische Zinkverbindungen.

Einer ebenfalls vielseitigen Verwendung für die Herstellung von Alkoholen sind die Zinkalkyle fähig. Sie sind für diese Zwecke[8]) weit länger im Gebrauch als die Organomagnesiumverbindungen, hingegen von den letzteren

---

[1]) L. Henry, C. r. 144, 1404 (1907); C. 1907, II, 787.
[2]) A. Ludwig, B. 40, 3060 (1907). [3]) Acree, B. 37, 2752 (1904).
[4]) Grignard, C. r. 135, 627; C. 1902, II, 1359; 1903, II, 1110.
[5]) Paal und Weidenkoff, B. 39, 810 (1906).
[6]) Bodroux, C. r. 136, 158 (1903); C. 1903, I, 508; Bl. 31, 33 (1904).
[7]) Beckmann, B. 38, 904 (1905). [8]) Butlerow, Z. 1864, 385; 1865, 614.

ihrer Selbstentzündlichkeit, der dadurch bedingten weniger bequemen Handhabung und geringeren Verwendbarkeit wegen stark verdrängt worden.

**a) Primäre Alkohole** entstehen ähnlich wie durch die magnesiumorganische Synthese mittels **Formaldehyd** in seiner polymeren Form.

**Allylkarbinol** $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ bildet sich aus Polyoxymethylen durch Einwirkung von Allyljodid und Zink [1]).

Bei der Einwirkung von Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ auf Glykoljodhydrin $CH_2J \cdot CH_2OH$ bildet sich infolge Umlagerung *Isopropylalkohol* und nicht der erwartete primäre Alkohol; ebenso anormal reagiert Zinkäthyl [2]). Hingegen sind die Äther der primären Alkohole durch Wechselwirkung zwischen den chlorierten Äthern und Zinkalkylen zugänglich.

**b) Sekundäre Alkohole** entstehen durch mehrwöchentliche Einwirkung von Zinkalkylen auf **Aldehyde** in der Kälte und darauffolgende Zersetzung mit Wasser [3]).

$$CH_3 \cdot CHO \xrightarrow{+Zn(C_2H_5)_2} CH_3 \cdot CH\begin{cases} C_2H_5 \\ O \cdot Zn \cdot C_2H_5 \end{cases} \xrightarrow{+H_2O} CH_3 \cdot CH\begin{cases} C_2H_5 \\ OH \end{cases}$$

Während die verschiedensten Aldehyde ganz glatt mit Zinkmethyl und Zinkäthyl in der angegebenen Weise reagieren, tritt bei Anwendung von Zinkpropyl und seinen Homologen eine Reduktion des Aldehyds zu dem entsprechenden Alkohol ein [4]). Nimmt man die Reaktion mit Chloral und andern halogensubstituierten Aldehyden vor, so findet diese Reduktion zum Trichloräthylalkohol schon bei Anwendung von Zinkäthyl und seinen Homologen statt, während mit Zinkmethyl in normaler Reaktion *Trichlorisopropylalkohol* $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ entsteht [5]).

Ebenfalls sekundäre Alkohole entstehen aus **Ameisensäureester** bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder besser von Alkyljodiden mit Zink und etwas Zinknatrium) und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser [6]). Man kann hier für die Phase I und II der Reaktion verschiedene Zinkalkyle anwenden, und es gelingt so, einen sekundären Alkohol mit verschiedenen Alkylen im Molekül zu gewinnen [7]).

$$H \cdot C\begin{cases} O \\ OC_2H_5 \end{cases} \xrightarrow[I]{Zn(C_2H_5)_2} HC\begin{cases} O\,Zn\,C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} \xrightarrow[II]{Zn(CH_3)_2} HC\begin{cases} O\,Zn\,C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases} \xrightarrow{H_2O} HC\begin{cases} OH \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases}$$

**c) Tertiäre Alkohole** lassen sich erhalten:

**1.** durch Einwirkung von zwei Molekülen Zinkalkyl auf ein Molekül **Säurechlorid** [8]).

$$CH_3 \cdot C\begin{cases} O \\ Cl \end{cases} \xrightarrow{+Zn(CH_3)_2} \text{I}\ CH_3 \cdot C\begin{cases} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{cases} \xrightarrow{+Zn(CH_3)_2}$$

$$\text{II}\ CH_3 \cdot C\begin{cases} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \xrightarrow{+H_2O} \text{III}\ CH_3 \cdot C\begin{cases} OH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

Würde man das Reaktionsprodukt der Phase (I) mit Wasser zersetzen, so käme man zu einem Keton:

$$CH_3 \cdot C\begin{cases} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{cases} \xrightarrow{+H_2O} CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + ZnO + HCl + CH_4$$

---

[1]) Wagner und Ginsberg, B. 27, 2436 (1894).
[2]) Butlerow und Ossokin, A. 145, 257, 263 (1868).
[3]) Garzarolli, A. 213, 369 (1882); G. Wagner, B. 14, 2557 (1881).
[4]) G. Wagner, A. 181, 264 (1876); B. 17, R. 314 (1884).
[5]) Garzarolli, A. 223, 162 (1884). [6]) Wagner u. Saytzew, A. 175, 360 (1875).
[7]) Kanonnikow und Saytzeff, A. 175, 374 (1875).
[8]) Butlerow, Z. 1864, 385; 1865, 614; Ipatjew, J. pr. [2] 53, 284 (1896); Ipatjew und Grawe, C. 1901, II, 1201.

Zur Erzielung der Phase (II) bedarf man eines zweiten Moleküls Zinkalkyl, das man mit dem Reaktionsprodukt (I) mehrere Tage bis mehrere Wochen bei Zimmertemperatur stehen läßt, bevor man es mit Wasser zersetzt. Dieses zweite Molekül Zinkalkyl kann auch von dem ersten verschieden sein; es lassen sich so tertiäre Alkohole mit zwei oder drei verschiedenen Alkylradikalen erzielen[1]).

**Darstellung von Triäthylkarbinol** $(C_2H_5)_3COH$. Zu 250 g mit Eiswasser gekühltem Zinkäthyl werden tropfenweise 93 g Propionylchlorid zugesetzt. Nach mehreren Tagen erstarrt der Kolbeninhalt zu einer weißen, kristallinischen Masse, welche mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf abdestilliert wird. Das Öl wird fraktioniert, die Fraktion 132—144° über Ätzbaryt stehen gelassen, dann nochmals fraktioniert. Ausbeute gegen 45 %.

Auch diese Synthese der tertiären Alkohole ist weniger allgemein als jene mittels der Organomagnesiumverbindungen. Normal verläuft sie meist nur bei Anwendung von Zinkmethyl und Zinkäthyl[2]); bei Anwendung von Zinkpropyl entstehen unter Abspaltung von Propylen sekundäre Alkohole, z. B. geben Acetylchlorid und Zinkpropyl nicht Methyldipropylkarbinol, sondern *Methylpropylkarbinol*[3]).

2. Ebenfalls eine Einschränkung erfährt die Reaktion, welche zwischen Zinkalkylen (bez. Jodalkylen und Zink) und **Ketonen** verläuft und zu tertiären Alkoholen führt. Sie gilt nämlich einerseits wiederum nur für Zinkmethyl und Zinkäthyl (bez. Zink und Methyl- oder Äthyljodid), nicht für ihre Homologen; anderseits nur für jene Ketone, deren am Karbonyl haftende Radikale keine Methylgruppen sind. Als Nebenprodukte entstehen Kohlenwasserstoffe[4]).

$$(C_3H_7)_2CO \xrightarrow{+2Zn+2C_2H_5J} (C_3H_7)_2C{<}^{OZnC_2H_5}_{C_2H_5} \xrightarrow{+H_2O} (C_3H_7)_2C{<}^{OH}_{C_2H_5}$$

3. Eine Reaktion, welche ebenfalls zu tertiären, und zwar ungesättigten, Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-5}OH$ führt, beruht auf der Einwirkung von Allyljodid und Zink auf die **Ester der halogenierten Säuren** in ätherischer Lösung[5]). Das Schema der Reaktion, worin R ein zweiwertiges Kohlenwasserstoffradikal, R′ ein einwertiges und X ein Halogenatom bedeutet, ist folgendes:

$$RX \cdot COOR' \xrightarrow{+JZnC_3H_5} \text{I}\ RX \cdot C{\left\langle\begin{matrix}OZnJ\\C_3H_5\\OR'\end{matrix}\right.} \xrightarrow{+JZnC_3H_5} \text{II}\ RX \cdot C{\left\langle\begin{matrix}OZnJ\\C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right.}$$

$$\xrightarrow{+JZnC_3H_5} \text{III}\ R(C_3H_5)C{\left\langle\begin{matrix}OZnJ\\C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right.} \xrightarrow{+H_2O} \text{IV}\ R(C_3H_5)C{\left\langle\begin{matrix}OH\\C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right.}$$

Als Nebenprodukt kann sich durch Einwirkung von überschüssigem Zink auf das Erzeugnis der Phase (II) und Zersetzen mit Wasser ein *tetraallyliertes Glykol* $(C_3H_5)_2C(OH) — C(OH)(C_3H_5)_2$ bilden. Ein weiteres Nebenprodukt, welches unter Umständen durch Einwirkung der Verbindung (II) auf ein Molekül unveränderten Halogensäureesters in Gegenwart von Zink entsteht, ist der Ester einer *diallylierten Oxysäure* oder eventuell bei der Verseifung des Esters das Lakton der Säure $(C_3H_5)_2C(OH) \cdot R \cdot R \cdot COOR'$ resp. $(C_3H_5)_2\underline{C \cdot R \cdot R \cdot COO}$

Man gewinnt deshalb als Hauptprodukt bei Anwendung von Chlorkohlen-

---

[1]) Pawlow, A. 188, 110, 122 (1877).

[2]) Vgl. jedoch Grigorowitsch und Pawlow, B. 24, R. 667 (1891).

[3]) Markownikow, B. 16, 2284 (1883).

[4]) Gortalow und Saytzew, B. 19, R. 60 (1886); Sokoloff, B. 21, R. 55 (1888); Tschebotareff und Saytzew, J. pr. [2] 33, 193 (1886); Barateff und Saytzew, 34, 463 (1886); Sokoloff, J. pr. [2] 39, 430 (1889); Schikoroff und Saytzew, A. 196, 113 (1879).

[5]) Reformatsky, B. 41, 4083 (1908).

säureester $Cl \cdot COOR'$, *Triallylkarbinol* $(C_3H_5)COH$, aus Brom-(und Chlor-)essigsäureester *Allylomethyl-diallylkarbinol* $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_3H_5)_2$, aus $\alpha$-Brompropionsäureester *Allylo-äthyl-diallylkarbinol* $CH_3 \cdot CH(C_3H_5) \cdot C(OH)(C_3H_5)_2$, und ebenso die homologe Verbindung aus $\alpha$-Brom-isobuttersäureester.

Zu bemerken ist, daß bei Ersatz des Zinks durch Magnesium die Reaktion in anderer Richtung verläuft.

**Darstellung von Triallylkarbinol.** 200 g Chlorkohlensäureester (1 Mol.) und 930 g Allyljodid (3 Mol.) werden in dem doppelten Volumen absolut trockenen Äthers gelöst und von außen mit Eiswasser gekühlt. Das Gemisch wird tropfenweise zu granuliertem Zink gegossen, das vor der Reaktion geglüht und mit trockenem Äther gewaschen war und dem man ein wenig vollkommen trockene Zinkspäne und ein dem Gemisch von Halogenester und Allyljodid gleiches Volumen trockenen Äthers zugegeben hat. Während des Zugießens und nachher noch sieben bis zehn Stunden lang wird mit Eiswasser gekühlt. Man läßt ein bis drei Monate stehen, während welcher Zeit das Gemisch häufig geschüttelt wird. Dann wird der Flascheninhalt mit Eiswasser zersetzt, mit Wasserdampf destilliert, das überdestillierte Öl mit alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß zwei bis drei Stunden lang verseift, abermals mit Wasserdampf destilliert und das abgeschiedene Öl nach dem Trocknen über geschmolzenem Kaliumkarbonat der fraktionierten Destillation unterworfen. Hauptfraktion 191—192°. Ausbeute 40 % der theoretischen.

Bei der Reaktion zwischen Zinkmethyl und Chlorkohlensäureester erhält man fast ausschließlich einfachere Spaltungsprodukte der in Reaktion genommenen Substanzen.

**d) Oxysäuren.** (Vgl. S. 545.) $\alpha$-Oxysäuren entstehen durch Einwirkung von Zink und Alkyljodiden auf **Oxalsäurediäthylester.** In die eine Karbonylgruppe werden ein oder zwei Alkyle eingeführt, z. B. mit Zink und Methyljodid.

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C \begin{cases} OC_2H_5 \\ CH_3 \\ OZnCH_3 \end{cases} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ OZnCH_3 \end{cases} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

$\beta$-Oxysäuren bilden sich durch Kondensation von **Aldehyden** oder **Ketonen** mit **$\alpha$-Halogenfettsäureestern** mittels Zink (oder auch Magnesium)[1]; z. B. entsteht aus Propionaldehyd $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ und $\alpha$-Brompropionsäureester $CH_3 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ *$\alpha$-Methyl-$\beta$-äthylhydrakrylsäure* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$.

Verwendet man als Aldehyd den **Formaldehyd,** so gelangt man zu Oxysäuren mit mit dem Charakter primärer Alkohole.

**$\alpha$-Methylhydrakrylsäure** $CH_2(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ entsteht durch Kondensation von Trioxymethylen mit $\alpha$-Brompropionsäureäthylester, wenn man vorher eine Lösung von wenig kondensiertem Trioxymethylen in der Weise herstellt, daß man 75 g Trioxymethylen durch Erhitzen depolymerisiert und die sich entwickelnden Dämpfe von Formaldehyd in 200 g gut gekühlten Essigester leitet. Man verwendet 55 g dieser Paste (= 15 g depolymerisiertes Trioxymethylen) 35 g Zink, 55 g Äther und 75 g Brompropionsäureester. Ausbeute 45 % der theoretischen[2].

## 4. Synthesen mittels organischer Natrium- und Quecksilberverbindungen.

Bei der Einwirkung von Natrium reagieren die Alkyl- und Arylhalogenide mit **Säureestern, Säurechloriden und Ketonen** in derselben Weise wie mit komplexen magnesiumorganischen Verbindungen.

---

[1]) Schischkowski und Reformatzki, C. 1901, I, 1196; Protopopow und Reformatzki, C. 1901, II, 30; Blaise, C. 1902, I, 856.

[2]) Blaise und Hermann, A. ch. [8] 17, 371 (1909).

Natrium gibt mit einem Gemisch von Isoamylbromid und Benzoësäuremethylester in ätherischer Lösung *Phenyldiisoamylkarbinol* in geringer Ausbeute neben anderen Produkten. Bessere Ausbeute gibt der Äthylester[1]).

$$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 + 2\,C_5H_{11}Br + 4\,Na = 2\,NaBr + C_2H_5 \cdot ONa + C_6H_5 \cdot C(ONa)(C_5H_{11})_2$$
$$C_6H_5 \cdot C(ONa)(C_5H_{11})_2 + H_2O = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_5H_{11})_2.$$

Mitunter führt die Reaktion zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. — Mit Natrium, Äthyljodid und Benzophenon entsteht *Diphenyläthylkarbinol* $(C_6H_5)_2C(OH)C_2H_5$[2]) in einer Ausbeute von ca. 8 % (siehe seine Darstellung unter Aldehyd- und Ketongruppe S. 434), mit Natrium, Acetophenon und Isoamyljodid *Phenylisoamylmethylkarbinol* mit 7 % Ausbeute. — *Triphenylkarbinol* läßt sich durch Einwirkung von Phenylnatrium auf Benzophenon, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureäthylester oder Benzoësäureester gewinnen[3]).

Die Ausbeuten sind im allgemeinen gering; doch lassen sich mitunter nach dieser Methode Karbinole und als Nebenprodukte ungesättigte Kohlenwasserstoffe gewinnen, die unter Umständen auf dem Wege der Grignardschen Reaktion nicht zugänglich sind[4]).

Daß bei dieser Reaktion eine intermediäre Bildung von Natriumalkylen stattfindet, beweist der Umstand, daß die analogen Reaktionsprodukte wie bei den Organomagnesiumverbindungen auch bei der Einwirkung von **Natrium und Quecksilberalkyl,** welche sich zu Natriumalkyl und Quecksilber umsetzen, auf Kohlendioxyd, Ketone, Aldehyde und Kohlensäureester entstehen[5]).

Die Bildung von tertiären Alkoholen durch Anwendung von Ketonen oder Säureestern verläuft glatt und mit ziemlich guter Ausbeute (25—40 %). *Diphenyl-äthylkarbinol* $(C_6H_5)_2C(OH)C_2H_5$ entsteht aus Benzophenon, Quecksilberdiäthyl und Natrium, *Phenyldiäthylkarbinol* $C_6H_5C(OH)(C_2H_5)_2$ aus Benzoësäureester, Quecksilberdiäthyl und Natrium. — Bei Verwendung von Aldehyden bilden sich sekundäre Alkohole: *Phenyläthylkarbinol* $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ aus Benzaldehyd, Quecksilberdiäthyl und Natrium.

## C. Einführung durch Additions- und Kondensationsreaktionen.

### 1. Additionsreaktionen mit ungesättigten Verbindungen.

(Vgl. auch das Kapitel „Doppelte und dreifache Bindungen“ 2. Bd. 628 ff.)

**a) Addition von Wasser an Doppelbindungen.** Vgl. S. 631, 633. Ungesättigte Verbindungen mit einer Doppelbindung lassen sich durch Oxydation in Dioxyverbindungen umwandeln (vgl. Kap. Oxydation S. 78) oder auch auf dem Umwege über die Halogenadditionsprodukte (vgl. S. 628). Durch Addition der Elemente des Wassers, sei es auf direktem Wege oder durch vorhergehende Addition der Bestandteile von Säuren und Verseifen der entstandenen Ester gelingt es eine einzige Hydroxylgruppe einzuführen.

Die **direkte Anlagerung der Bestandteile des Wassers** vollzieht sich leicht bei ungesättigten Karbonsäuren. *α-Milchsäure* entsteht aus Akrylsäure beim Erhitzen mit Kalilauge auf 100°.

$$CH_2 : CH \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH.$$

Wasser allein vermag bei 170° Fumarsäure in *Äpfelsäure* zu verwandeln.

$$COOH \cdot CH : CH \cdot COOH \longrightarrow COOH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

---

[1]) Schorigin, B. 40, 3115 (1907). [2]) Schorigin, B. 41, 2712 (1908).
[3]) Acree, Am. 29, 594 ff. (1903). [4]) Vgl. Schorigin, B. 41, 2715 (1908).
[5]) Ebenda S. 2718.

Mehrere Alkylene (z. B. Heptylen, Isobutylen) gehen unter dem Einfluß verdünnter Salpetersäure in einwertige Alkohole über[1]).

In der Regel führt man jedoch die Wasseraddition nicht direkt aus, sondern nimmt zunächst die **Addition von Schwefelsäure** vor, welche sich in Form der beiden Reste —H und —$O \cdot SO_3H$ an die Doppelbindung anlagert. Es entsteht ein saurer Ester der Schwefelsäure, der durch kochendes Wasser in Alkohol und Schwefelsäure spaltbar ist. Der Rest $\cdot O \cdot SO_3H$ lagert sich bei dieser Reaktion meist an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom an, weshalb in der Regel auf diesem Wege über die sauren Schwefelsäureester nur sekundäre und tertiäre Alkohole entstehen können.

$$\underset{\text{Isobutylen}}{CH_2 : C(CH_3)_2} \longrightarrow CH_3 \cdot C(CH_3)_2 OSO_3H \longrightarrow \underset{\text{Trimethylkarbinol}}{CH_3 \cdot C(OH)(CH_3)_2}.$$

**Ausführung der Reaktion:** Man läßt das betreffende Alkylen von konzentrierter (mitunter auch einer etwas verdünnteren) Schwefelsäure absorbieren, man verdünnt dann mit Wasser und destilliert.

In einigen Fällen, namentlich bei höhermolekularen Alkylenen verläuft aber neben dieser Additionsreaktion eine Polymerisation, weshalb man dann eine verdünntere Schwefelsäure (2:1) verwendet. Die kondensierende Wirkung macht sich bei einigen Alkylenen sogar unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure geltend (z. B. bei Tetramethyläthylen). Durch Verwendung von organischen Säuren, z. B. einer 5—10 %igen wäßrigen Lösung von **Oxalsäure** statt Schwefelsäure gelingt es, die Polymerisation zu umgehen[2]).

**Dimethyläthylkarbinol** $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ entsteht aus Amylen (Trimethyläthylen) $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3$, das man durch Wasserabspaltung aus Fuselöl gewinnt, indem man es der Einwirkung von 5—10 %iger wäßriger Oxalsäure unterwirft. Bei 100° ist innerhalb weniger Tage die Wasseraddition vor sich gegangen.

Man ist in einigen Fällen auch zur Gewinnung von Essigsäureestern gelangt, indem man Alkylene mit wasserfreier **Essigsäure** auf 300° erhitzte; es lagern sich an die Doppelbindung die Reste —H und —$OCOCH_3$ an. Die Verseifung führt zu einem Alkohol.

In der Reihe der alizyklischen Verbindungen gelingt die Anlagerung von Wasser an ungesättigte Kohlenwasserstoffe bisweilen beim Stehen oder durch Kochen mit verdünnten Säuren, besonders Schwefelsäure. Pinen $C_{10}H_{16}$ addiert 3 Mol. Wasser unter Bildung von *Terpinhydrat* $C_{10}H_{19}(OH)_3$, das durch Entzug von 1 Mol. Wasser *Terpin* $C_{10}H_{18}(OH)_2$ bildet. Aber auch hier lassen sich in vielen Fällen zuerst organische Säuren, wie Essigsäure, Benzoësäure, Oxalsäure addieren, indem man die ungesättigten Verbindungen damit bei Gegenwart von Schwefelsäure erhitzt. Die entstandenen Ester werden zu den Alkoholen verseift. Über die Gewinnung von *Borneol* aus Pinen siehe Seite 636[3]).

**b) Addition von unterchloriger Säure an Doppelbindungen.** Vgl. S. 637. In ungesättigte Verbindungen läßt sich die Hydroxylgruppe neben Chlor einführen, indem man sie mit unterchloriger Säure behandelt. Das Chloratom lagert sich meist dem wasserstoffärmeren der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome an; doch scheint diese Regel nicht allgemein gültig zu sein. Es geben z. B.:

---

[1]) Butlerow, A. 180, 245 (1875).

[2]) Wischnegradsky, A. 190, 328 (1878); Miklaschewsky, B. 24, R. 269 (1891).

[3]) Béhal, Desgrez, C. r. 114, 676 (1892); C. 1892, I, 698.

$$(CH_3)_2 \cdot C : CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2Cl,$$
Isubutylen

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$$ [1].
α-Butylen

Allylchlorid $CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$ gibt *α,β-Dichlorpropylalkohol* und *α,α-Dichlorisopropylalkohol;* aus Akrylsäure entsteht sowohl *α-* wie *β-Chlormilchsäure;* Krotonsäure gibt *β,α-Chloroxybuttersäure*; Zimtsäure liefert die *Phenyl-α-Chlormilchsäure* $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot COOH$.

**Ausführung der Reaktion.** Man bringt die ungesättigte Verbindung im dunkeln mit einer Lösung von unterchloriger Säure zusammen, die man durch Einleiten von Chlor in 1 Vol. Quecksilberoxyd und 5 Vol. Eiswasser gewinnt[2], oder man verwendet eine mit Chlor gesättigte Sodalösung für die Reaktion. — Ein Überschuß an unterchloriger Säure läßt sich durch Zusatz von Natriumbisulfit entfernen. Man kann auch zweckmäßig aus einer berechneten Menge Chlorkalklösung die unterchlorige Säure durch Zusatz von überschüssiger Borsäure in Freiheit setzen, dann mit der organischen Substanz mischen, einige Stunden im dunkeln schütteln und schließlich mit Äther extrahieren [3].

**c) Addition von Phenolen an Doppelbindungen.** Mit Alkylenen lassen sich die Phenole in Gegenwart eines Gemisches von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 9 Vol. Eisessig mitunter zu homologen Phenolen vereinigen[4]. Bei einwertigen Phenolen tritt ein Alkylrest ein, bei zweiwertigen zwei. Hydrochinon und Isoamylen geben *Diamylhydrochinon:*

$$C_6H_4(OH)_2 + 2\,C_5H_{10} = C_6H_2(C_5H_{11})_2(OH)_2$$

**Darstellung von Diamylhydrochinon.** Eine Lösung von 25 g Hydrochinon in 250 g Eisessig wird mit 50 ccm reiner Schwefelsäure unter Kühlung versetzt und zum erkalteten Gemisch 50 g Isoamylen langsam zugegeben. Die nach einigen Stunden gebildete Kristallmasse wird abgesaugt, in Äther gelöst, die Ätherlösung mit Sodalösung ausgeschüttelt und mit Pottasche getrocknet. Aus der Lösung kristallisiert Diamylhydrochinon in einer Ausbeute von 32 g.

## 2. Additionsreaktionen mit Alkylenoxyden.

Äther können durch einige energische Reagenzien unter Bildung von Alkoholen gespalten werden (vgl. Alkoxylgruppe S. 612); doch ist dies Verfahren kein geeignetes zur Gewinnung hydroxylhaltiger Verbindungen.

A. Viel reaktionsfähiger sind die Alkylenoxyde (innere Äther der Glykole), z. B. das Äthylenoxyd $\begin{matrix} CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$; sie zeichnen sich aus durch ihre Neigung zu Additionen. Die Reaktionsfähigkeit ist abhängig von der im Ringe herrschenden Spannung, also besonders groß bei dreigliedrigen Ringen und hier namentlich dann, wenn das Sauerstoffatom an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, wie im Isobutylenoxyd $\begin{matrix} (CH_3)_2C- \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$. Die Ringe des Propylenoxyds, Tetramethylenoxyds usw. zeigen schon größere Resistenz.

*Die Aufsprengung des Ringes kann beim Äthylenoxyd selbst mit einer großen Anzahl von Reagenzien bewirkt werden, die zu den verschiedenartigsten Alkoholderivaten führen.*

---

[1] A. Michael u. L. Leighton, B. 39, 2157 (1906); L. Henry, C. 1906, II, 1550.
[2] Reformatzki, J. pr. 40, 396 (1889).
[3] Lauch, B. 18, 2287 (1885); Einhorn u. Lauch, B. 19, 54 (1886).
[4] Königs mit Carl und Mai, B. 23, 3145 (1890); 24, 3889 (1891); 25, 2649 (1892); Liebermann u. Hartmann, B. 24, 2582 ff. (1891); 25, 957 (1892).

a) Naszierender Wasserstoff bildet einwertige *Alkohole:*

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + 2H = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot OH \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix}$$

α-Propylenoxyd — Isopropylalkohol

b) Wasser gibt allmählich *Glykole,* z. B. entsteht aus Glyzidsäure *Glyzerinsäure:*

$$\overset{O}{\widehat{CH_2 - CH_2}} - COOH \longrightarrow CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$$

Die Wasseraddition nimmt man durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in der Wärme vor[1]. Auf Isobutylenoxyd wirkt schon Wasser allein bei gewöhnlicher Temperatur energisch.

c) Chlorwasserstoff, zuweilen auch schon gewisse Chloride, wie Magnesiumchlorid, führen zu halogensubstituierten Alkoholen (*Chlorhydrinen*):

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + HCl = \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ \cdot \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

d) Zyanwasserstoffsäure liefert das Nitril der *Hydrakrylsäure:*

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + HCN = \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CN \end{matrix}$$

e) Ammoniak bei Gegenwart von Wasser gibt *Aminoderivate der Alkohole*[2]:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + NH_3 = \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ \cdot \\ CH_2\,NH_2 \end{matrix}$$

Daneben bilden sich auch entsprechende sekundäre Basen mit Alkoholcharakter. Auch mit Aminen und Wasser entstehen entsprechende Aminoalkohole[3]. Sowohl bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure wie auch von Ammoniak bildet sich die Hydroxylgruppe vorzugsweise am wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom[4].

f) Alkohol vereinigt sich mit Äthylenoxyd zu *Glykolmonoäthyläther* $CH_2(OC_2H_5) \cdot CH_2OH$.

g) Glykol bildet beim Erhitzen mit Äthylenoxyd sog. *Polyäthylenalkohole,* die zum Teil Äther, zum Teil Alkohole sind[5].

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + \begin{matrix} H \\ | \\ OCH_2 \cdot CH_2OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \end{matrix}$$

h) Mit Natriumbisulfit entsteht das Natriumsalz einer hydroxylierten Sulfosäure *(Isäthionsäure).*

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + NaHSO_3 = \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot SO_3Na \end{matrix}$$

B. Unter den hydroaromatischen Verbindungen zeigt Naphtylenoxyd $C_6H_{10} > O$ ebenfalls die genannten Reaktionen; mit Wasser

---

[1] Vgl. L. Henry, C. 1907, II, 787.

[2] Knorr, B. 32, 729 (1899); Krassuski und Duda, J. pr. [2] 77, 84 (1908).

[3] Knorr und Matthes, B. 31, 1069 (1898); B. 34, 3482 (1901); Knorr und Schmidt, B. 31, 1072 (1898); Matthes, A. 315, 104 (1901); 316, 311 (1901).

[4] Michael, J. pr. [2] 64, 105 (1901); Michael und Leighton, B. 39, 2789 (1906); L. Henry, B. 39, 3677 (1906); Krassuski, C. r. 146, 236 (1908); C. 1908, I, 1257.

[5] Wurtz, A. ch. [3] 69, 330 (1863).

verbindet es sich zu *β-Naphtylenglykol* $C_6H_{10}(OH)_2$; mit Bisulfit zu *Zyklohexanolsulfonsäure* $C_6H_{10}(OH)SO_3H$; mit Ammoniak zu *o-Aminozyklohexanol* $C_6H_{10}[1 \cdot 2](NH_2)(OH)$[1].

Die größte Analogie im Verhalten gegen eine Anzahl der genannten Reagenzien findet man wieder beim Tetrahydronaphtylenoxyd[2] $C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot CH}_{CH_2 \cdot CH}\rangle O$, das mit Chlor- und Bromwasserstoff Chlor- und Bromhydrine bildet, mit Wasser ein Glykol, mit organischen Basen, wie Dimethylamin, alizyklische Alkine. — Ähnliches Verhalten zeigt auch das Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_6H_4\langle{}^{CO - CH}_{CO - CH}\rangle O$[3].

Im Unterschied zu den genannten Abkömmlingen des Äthylenoxyds ist das Diphenylenoxyd $(C_6H_4)_2 > O$ außerordentlich viel beständiger; es läßt sich erst beim Schmelzen mit Kali zum Teil in das *$o_2$-Dioxybiphenyl* $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ aufspalten[4].

B. Endlich ist zu bemerken, daß durch Wasseraddition an ungesättigte zyklische Oxyde statt der Alkohole durch Umlagerung Aldehyde oder Ketone entstehen, falls die den Sauerstoff verknüpfenden Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind. α-Methylfuran ${}^{CH = C(CH_3)}_{CH = CH}\rangle O$ gibt bei der Spaltung mit Salzsäure *Lävulinaldehyd* $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$[5] statt $CH_3 \cdot CH(OH):CH \cdot CH:CH(OH)$. — Aus dem gleichen Grunde führt die Spaltung des Kumarons $C_6H_4\langle{}^{CH:CH \cdot O}_{\rule{2em}{0.4pt}}$ mittels alkoholischen Kalis zunächst zu *o-Oxyhydrozimtaldehyd* $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ (nicht dem ungesättigten Alkohol), welcher jedoch der weiteren Reaktion von Cannizzaro unterliegt und *o-Oxyphenyl-äthylalkohol* $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ neben *o-Oxyphenylessigsäure* $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$ bildet[6].

## 3. Kondensationsreaktionen mit Alkoholen.

**a) Kondensation der Alkohole unter sich.** Unter gewissen Bedingungen vermögen die Natrium- und Baryumalkoholate namentlich höhermolekularer Karbinole derart auf die gleichnamigen Alkohole einzuwirken, daß dabei unter Wasser- resp. Metallhydrataustritt zwischen verschiedenen Molekülen einwertige Alkohole von höherem (zwei- und dreifachem) Kohlenstoffatomgehalt entstehen[7] (vgl. S. 350).

2 Mol. Isobutylkarbinol vereinigen sich so zu einem *Dezylalkohol*, dem *Isopropylisoamyl-äthylalkohol*

$$2\ {}^{CH_3}_{CH_3}\rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH = {}^{CH_3}_{CH_3}\rangle CH \cdot \underset{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}}{CH} \cdot CH_2OH$$

---

[1]) L. Brunel, C. 1903, 711; II, 665.
[2]) Bamberger und Lodter, B. 26, 1836 (1893).
[3]) Zincke, B. 25, 3602 (1892). [4]) Krämer und Weißgerber, B. 34, 1665 (1901).
[5]) Harries, B. 31, 41 (1898). [6]) Stoermer und Kahlert, B. 34, 1806 (1901).
[7]) Guerbet, C. r. 135, 172; C. 1902, II, 567; A. ch. [7] 27, 67; C. 1902, II, 887; C. r. 149, 129; C. 1909, II, 684.

**b) Kondensation der Alkohole mit Phenolen.** Die Einführung von Seitenketten in Phenole gelingt in manchen Fällen durch Kondensation derselben mit Alkoholen unter Wasseraustritt unter der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, s. S. 350 unter 3.

**Darstellung von Isobutylphenol.** 100 g Phenol, in 80 g Isobutylalkohol gelöst, werden mit 240 g geschmolzenem Zinkchlorid am Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion gibt man Wasser und wenig Salzsäure zu, trennt durch einen Scheidetrichter und rektifiziert. Bei 220° geht unverändertes Phenol, zwischen 220—250° Isobutylphenol über. Ausbeute 105 g [1]).

### 4. Kondensationsreaktionen der Aldehyde.

**a) Kondensation der Aldehyde untereinander.** 1. In der aliphatischen Reihe treten 2 Mol. Aldehyde unter Verknüpfung des Karbonylkohlenstoffatoms des einen Moleküls mit dem der Karbonylgruppe des zweiten Moleküls benachbarten Kohlenstoffatom zusammen (*Aldolkondensation*) [2]). Vgl. S. 272.

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = \underset{\text{Acetaldol}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO}.$$

Über die Mittel, welche die Kondensation herbeiführen, siehe S. 272. Über die **Darstellung von Aldol** siehe S. 273.

Verwendet man als Kondensationsmittel **Magnesiumamalgam,** das man in Benzollösung auf Acetaldehyd einwirken läßt, so wirkt dieses gleich reduzierend auf den entstandenen Aldehyd; es entsteht *Butandiol*-(1,3) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ [3]).

2. In der aromatischen Reihe führt die Kondensation von 2 Mol. Aldehyden zu *Oxyketonen (Benzoinkondensation),* vgl. S. 300.

Über **Darstellung von Benzoin** s. S. 301.

**b) Kondensation von Aldehyden mit Ketonen.** Ein Mol. Aldehyd kondensiert sich mit einem Mol. Keton zu *Oxyketonen* [4]).

$$R_3C \cdot CH{=}O + \underset{R\ \ R}{\overset{H}{C}} - CO \cdot R \longrightarrow R_3C \cdot \overset{OH}{CH} - \underset{R\ \ R}{C} \cdot CO \cdot R$$

Z. B. entsteht aus Acetaldehyd und Aceton *Acetoisopropylalkohol* $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; gleicherweise kondensiert sich Chloral mit Aceton in Gegenwart von Eisessig bei 100°. Über weitere derartige Kondensationen s. S. 354ff.

**c) Kondensation zwischen Formaldehyd und Aldehyden oder Ketonen.** Ein sehr weitgehendes Kondensationsvermögen besitzt namentlich Formaldehyd mit anderen Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluß von **Kalk und Wasser.** Dabei kommt auch die starke Reduktionswirkung des Formaldehyds zur Geltung [5]).

---

[1]) Liebmann, B. 14, 1842 (1881); Merck, D.R.P. 78882; Winther, I, 214.

[2]) Wurtz, C. r. 74, 1361 (1872); Lieben, M. 22, 289 (1901); Nef, A. 318, 160 (1901); Rosinger, M. 22, 545 (1901); A. 322, 131 (1902); Neustädter, M. 27, 879 (1906); A. 351, 294 (1907); Mc. Leod, Am. 37, 20 (1907).

[3]) Vgl. Meunier, C. r. 134, 472 (1902); Tischtschenko und Grigorjew, C. 1906, II, 1555; Tischtschenko und Woronkow, C. 1906, II, 1556; Kling und Roy, C. r. 144, 1111 (1907); Bl. [4] 1, 696 (1907).

[4]) Königs und Wagstaffe, B. 26, 554 (1893); Wislicenus, Kircheisen und Sattler, B. 26, 908 (1893).

[5]) Tollens und Wigand, A. 265, 316 (1891); Tollens, A. 276, 82 (1893); Apel

Er bildet mit Acetaldehyd z. B. einen vierwertigen Alkohol *Pentaerythrit* $C(CH_2 \cdot OH)_4$; mit Aceton einen siebenwertigen $(HO \cdot CH_2)_3C \cdot CH(OH) \cdot C(CH_2OH)_3$.

**d) Kondensation zwischen Formaldehyd und Phenolen.** Vgl. auch S. 353.

1. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole in Gegenwart von alkalischen oder neutralen Kondensationsmitteln (verdünnte **Kalilauge, Natronlauge; Oxyde des Kalziums, Bariums, Bleis, Zinks; Natrium-, Kaliumkarbonat)** gelingt es, in Ortho- oder Parastellung zum Phenolhydroxyl die primäre Alkoholgruppe $\cdot CH_2OH$ einzuführen: *Lederer-Manassesche Synthese* [1]).

$$CH_2O + C_6H_5 \cdot OH = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH.$$

Starke Alkalien, wie Natronlauge, begünstigen die Bildung von Paraverbindungen [2]); als Nebenprodukte können Dioxydiphenylmethanderivate entstehen, namentlich mit kräftigeren Kondensationsmitteln. — Auch *Dialkohole* lassen sich nach dieser Methode gewinnen.

**o,o-Dimethylol-p-Kresol** $\overset{1}{HO} \cdot C_6H_2 \cdot \overset{4}{CH_3}(\overset{2,6}{CH_2OH})_2$ entsteht in vorzüglicher Ausbeute, wenn man die alkalische Lösung des p-Kresols mit reichlich 2 Mol.-Gew. Formaldehyd versetzt, das Gemisch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt, den Alkohol durch Kohlendioxyd oder verdünnte Essigsäure ausfällt und schließlich aus Essigester umkristallisiert [3]).

**Darstellung von o- und p-Oxybenzylalkohol.** 30 Teile Phenol werden mit 150 Teilen Natronlauge von 10 % und 45 Teilen Formaldehydlösung von 33 % einige Tage stehen gelassen. Dann säuert man an, äthert aus und trennt o- und p-Oxybenzylalkohol voneinander durch Kristallisation aus Benzol.

2. Damit ist die Reaktion verwandt, welche von Oxybenzoësäuren zu *Oxymethyl-Oxybenzoësäuren* führt, indem man auf die Oxybenzoësäuren ein Gemisch von Formaldehyd mit **starken Halogenwasserstoffsäuren** einwirken läßt und das zunächst entstehende Halogenprodukt mit Wasser zersetzt [4]).

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH \longrightarrow HO \cdot C_6H_3 \cdot \left\langle \begin{matrix} CH_2Cl \\ COOH \end{matrix} \right. \longrightarrow HO \cdot C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_2OH \\ COOH \end{matrix} \right.$$

Auch Phenole mit anderen negativen Substituenten, wie $NO_2$, Cl, CHO, sind dieser Reaktion zugänglich [5]).

**Darstellung von Oxymethyl-o-Nitrophenol** $HO \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_2OH$. Ein Gemisch von 200 g o-Nitrophenol, 500 g 40 %igem Formaldehyd und 1 kg höchst konzentrierter Salzsäure wird sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das gebildete braune Öl wird nach dem Erkalten von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser übergossen und im Dampfstrom von o-Nitrophenol befreit. Aus der zurückbleibenden wäßrigen Flüssigkeit kristallisiert das Oxymethyl-o-Nitrophenol aus.

3. Phenolalkohole sind ferner auch aus Phenolen beim Behandeln mit Methylenchlorid in geringer Ausbeute zu erhalten. *o-Oxybenzylalkohol,* Saligenin, entsteht z. B. beim Erhitzen von Phenol mit Methylenchlorid und Natronlauge auf 100° [6]).

**e) Kondensation zwischen Aldehyden und Pyridinen.** Alkylderivate des Pyridins und hydrierter Pyridine liefern durch Aldolkondensation namentlich

---

u. Tollens, A. 289, 36, 46 (1896); van Marle u. Tollens, B. 36, 1341 (1903); Mc. Leod, Am. 37, 26, 37 (1907).

[1]) Manasse, B. 27, 2409 (1894); Lederer, J. pr. [2] 50, 223 (1894); Baeyer & Co., D.R.P. 85588; Winther, I, 179.

[2]) K. Auwers, B. 40, 2525 (1907). [3]) K. Auwers, B. 40, 2532 (1907).

[4]) Baeyer & Co., D.R.P. 113512; C. 1900, II, 796; D.R.P. 136680; Winther, I, 180.

[5]) Stoermer und Behn, B. 34, 2455 (1901).

[6]) Greene, Am. 2, 19 (1885); B. 13, 435 (1880).

mit Formaldehyd, aber auch mit Acetaldehyd, Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Chloral *Pyrridylalkohole.* Die Pyridinbasen werden mit dem betreffenden Aldehyd und etwas Wasser im Rohr auf 130—150° erhitzt. So entsteht aus $\alpha$-Pikolin beim Erhitzen mit Formaldehyd *Methylol-α-pikolin* $(C_5H_4N)\,\alpha\text{-}CH_2 \cdot CH_2OH$ neben *Dimethylol-α-pikolin* $(C_5H_4N)\,\alpha\text{-}CH(CH_2 \cdot OH)_2$ [1]).

**f) Kondensation zwischen Aldehyden und Benzolderivaten.** 1. Aromatische Aldehyde kondensieren sich mit Benzolderivaten in der Regel unter Wasseraustritt zu Triphenylmethanabkömmlingen. Beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen und mit nicht zu stark wirkenden Kondensationsmitteln tritt in einigen Fällen ein Molekül des Aldehyds mit nur einem Molekül Phenol oder aromatischem Amin ohne Wasseraustritt zusammen; es entsteht durch Aldolkondensation ein *Derivat des Diphenylkarbinols.* Es ist dies der Fall beim Erwärmen der Komponenten mit einem Überschuß von Mineralsäuren [2]).

**Dimethylamidobenzhydrol** entsteht durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit der 20 fachen Menge konzentrierter Salzsäure während 50 Stunden auf dem Wasserbade.

$$C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

Eine analoge Wirkung wird bei der Kondensation von aromatischen Aldehyden mit den Salzen primärer aromatischer Amine in Gegenwart von Alkohol erzielt [3]).

2. Auch aliphatische Aldehyde können sich bisweilen mit aromatischen Aminen zu Alkoholen vereinigen [4]). *p-Dimethylaminophenyl-trichloräthylalkohol* $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ entsteht aus Chloral und Dimethylanilin.

**g) Weitere Kondensationen der Aldehyde.** 1. Fettaldehyde vereinigen sich mit Nitromethan unter der Einwirkung von Kaliumkarbonat zu *Nitroalkoholen.* Vgl. S. 352.

2. Zu hydroxylhaltigen Verbindungen gelangt man ferner durch die Addition von Zyanwasserstoffsäure, Natriumbisulfit usw. an die Aldehyde. Vgl. S. 434, 511.

## 5. Kondensationen der Ketone.

**a) Kondensation der Ketone untereinander.** Nach einer der Aldolbildung analogen Kondensation geht Aceton mit Kalilauge (spez. Gew. 1,25—1,30) in *Diacetonalkohol* über [5]).

$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3.$$ Vgl. auch S. 274.

**b) Kondensation zwischen Keton und Chloroform.** Aceton addiert unter dem Einfluß von Ätzkali Chloroform zu *Trichlortertiärbutylalkohol,* welcher beim Erhitzen mit Wasser auf 180° *Oxyisobuttersäure* liefert [6]).

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \xrightarrow{+\,CHCl_3} (CH_3)_2C(OH) \cdot CCl_3 \xrightarrow{+\,2\,H_2O} (CH_3)_2C(OH) \cdot COOH + 3\,HCl.$$

---

1) Ladenburg, B. 22, 2583 (1889); Matzdorff, B. 23, 2709 (1890); Bach, B. 34, 2223 (1901); Königs u. Happe, B. 35, 1343 (1902); B. 36, 2904 (1903); Lipp u. Richard, B. 37, 737 (1904); Lipp und Widmann, B. 38, 2276, 2471 (1905); Lipp und Zirngibl, B. 39, 1045 (1906).

2) Albrecht, B. 21, 3292 (1878); Kalle & Co., D.R.P. 45806; Winther, II, 58; vgl. dazu Danckwortt, B. 42, 4163 (1909).

3) D.R.P. 119461; Winther, II, 59.

4) Boessnek, B. 18, 1516 (1885); Knöfler und Boessnek, B. 20, 3193 (1887).

5) Heintz, A. 169, 114 (1873).

6) Willgerodt, B. 20, 2445 (1887); B. 29, R. 908 (1896).

**c) Weitere Reaktionen der Ketone** mit Zyanwasserstoffsäure, Natriumbisulfit usw. führen ebenfalls zu hydroxylhaltigen Verbindungen, vgl. Karboxylgruppe S. 511; Aldehyd- und Ketongruppe S. 434.

### 6. Kondensationen von Säuren und Säureestern.

**a)** Läßt man Natrium auf Fettsäureester (I) in wasserfreiem Äther oder Benzol einwirken, so entsteht intermediär die Natriumverbindung eines ungesättigten Glykols (II), das beim Zersetzen mit Wasser einen *α-Ketonalkohol* (III) bildet [1]).

$$\text{(I)}\ 2\,CH_3\cdot COOCH_3 + 4\,Na = \text{(II)}\ \begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot ONa \\ \| \\ CH_3\cdot C\cdot ONa \end{matrix} + 2\,CH_3\cdot ONa$$

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot ONa \\ \| \\ CH_3\cdot C\cdot ONa \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \left(\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot OH \\ \| \\ CH_3\cdot C\cdot OH \end{matrix}\right) \longrightarrow \text{(III)}\ \begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ \cdot \\ CH_3\cdot CH(OH) \end{matrix}$$

**b)** Über die Kondensation von aromatischen Säuren mit aromatischen Aminen unter Bildung von Derivaten des Triphenylkarbinols vgl. S. 365 unter 3.

## D. Einführung durch intramolekulare Umlagerungen und innere Kondensationen.

**1. Oxysäuren durch Umlagerung von Diketonen.** Diese wichtige Umlagerung ist am besten bei der Bildung der *Benzilsäure* aus Benzil bekannt [2]).

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO \\ | \\ C_6H_5\cdot CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

Sie vollzieht sich unter dem Einfluß alkalischer Reagenzien bei höherer Temperatur und kommt auch sehr vielen Derivaten des Benzils zu, aus welchen ebenfalls die entsprechenden Abkömmlinge der Benzilsäure entstehen [3]). So bilden sich z. B. die *$p_2$-Tolylsäure* $(CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot COOH$, *Anisilsäure* $(CH_3O\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot COOH$, *Kuminilsäure* $(C_3H_7\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot COOH$, *Hexamethoxybenzilsäure* $[(CH_3O)_3\cdot C_6H_2]_2C(OH)\cdot COOH$.

**Darstellung von Benzilsäure.** Zu 100 g Benzil werden in einem Rundkolben zunächst 100 g Kaliumhydroxyd und 200 g Wasser, nach der Auflösung des Kalis noch 200 g Alkohol gefügt. Der Kolben wird auf ein kochendes Wasserbad gesetzt und von Beginn des Siedens der Flüssigkeit an noch 10—12 Minuten (nicht länger!) auf dem Wasserbad gelassen, dann der Inhalt in ein Becherglas gegossen. Nach einigen Stunden wird der Kristallbrei auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, dann vom Filter herabgenommen und mit 150—200 g Alkohol in einem Stutzen kalt gut verrührt; dann nochmals scharf abgesaugt und in kaltem Wasser (1—2 l) gelöst. Die filtrierte Lösung (auf etwa 2 l ergänzt) wird in einer Schale zum Kochen gebracht und mit verdünnter, kochender Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene Benzilsäure ist benzoësäurefrei. Ausbeute 90—95 % [4]).

Ganz ähnlich geht Phenanthrenchinon beim Kochen mit Alkalilauge in ein Alkalisalz der *Diphenylenglykolsäure* über, welche Reaktion sich wieder auf Derivate des Phenanthrenchinons übertragen läßt [5]):

---

[1]) Bouveault u. Locquin, C. r. 140, 1593 (1905); C. 1905, II, 213; C. 1906, II, 1113.

[2]) Liebig, A. 25, 25 (1838); Zidin, A. 31, 329 (1839); E. Fischer, B. 14, 326.

[3]) Rösler, B. 14, 326 (1881); Marx, A. 263, 255 (1891); Gisiger, B. 39, 3589 (1906); Gattermann, A. 347, 364 (1906). [4]) H. v. Liebig, B. 41, 1644 (1908).

[5]) Baeyer, B. 10, 125 (1877); Friedländer, B. 10, 534 (1877); Anschütz und Schultz, A. 196, 47 (1879); Fr. v. Weber, Dissertation Freiburg (Schweiz), (1905) S. 19; J. Schmidt und K. Bauer, B. 38, 3737 (1905); Staudinger, B. 39, 3062 (1906).

$$\begin{array}{l} C_6H_4\cdot CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{array} + KOH = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C < \begin{array}{l} OH \\ COOK \end{array}$$

Und der gleichen Reaktion begegnet man wieder in der Furfurangruppe. Furil $(C_4H_3O)\cdot CO\cdot CO\cdot(C_4H_3O)$ gibt beim Erwärmen mit Alkali *Furilsäure* $(C_4H_3O)_2C(OH)\cdot COOH$.

**2. Chinole.** Hier möge auch die Umlagerung der Arylhydroxylamine zu Chinolen mittels Schwefelsäure oder Alaunlösung erwähnt sein. *2,4-Dimethylchinol* (III) entsteht aus asymmetrischem m-Xylylhydroxylamin (I) mittels verdünnter Schwefelsäure. Als Zwischenglied ist ein Imidochinol (II) anzusehen [1].

I ($CH_3$, $CH_3$, $NH\cdot OH$) ⟶ II ($CH_3$ OH, $CH_3$, NH) ⟶ III ($CH_3$ OH, $CH_3$, O) ⟶ IV (OH, $CH_3$, $CH_3$, OH)

Auch die weitere Umlagerung der Chinole zu Hydrochinonen unter Wanderung der paraständigen Alkylgruppe verdient hier Erwähnung. Das 2,4-Dimethylchinol (III) geht beim Erhitzen mit Säuren, Alkalien oder durch Belichtung in *p-Xylohydrochinon* (IV) über [2].

**3. Innere Kondensationen.** Durch innere Kondensationen, die meist unter Wasseraustritt verlaufen, gelingt es namentlich mittels aromatischer Säuren Alkohole zu erzeugen, wenn dabei eine Ringbildung stattfinden kann. Die Wasserabspaltung wird oft durch bloßes Erhitzen, sonst mittels konzentrierter Schwefelsäure erreicht. Einige Beispiele mögen hier angeführt werden.

$\beta$-Benzalpropionsäure (Phenylvinylessigsäure) (I) gibt beim Erhitzen *$\alpha$-Naphtol* (II) [3]. Ganz analog entstehen *gechlorte Naphtole* (V) bei der trockenen Destillation von Chlorphenylparakonsäuren (III), unter intermediärer Bildung von Chlorbenzyliden-propionsäure (IV) [4], ebenso *Methylnaphtol* aus $\beta$-Methylphenyl-parakonsäure [5].

I ($CH=CH\cdot CH_2\cdot COOH$) $\xrightarrow{-H_2O}$ II (OH) III (Cl; $CH\cdot O\cdot OC\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH$) $\xrightarrow{-CO_2}$

IV (Cl; $CH=CH\cdot CH_2\cdot COOH$) $\xrightarrow{-H_2O}$ V (Cl, OH)

Erhitzen von $\beta$-Benzallävulinsäure (VI) führt zu *$\alpha$-Naphtol-3-Methylketon* (VII); Erhitzen von $\alpha,\gamma$-Diphenylacetessigester (VIII) mit konzentrierter Schwefelsäure zu *2-Phenyl-1,3-dioxynaphtalin* (IX) [6].

---

[1] Bamberger und Brady, B. 33, 3647 (1900).
[2] Ebenda S. 3653.
[3] Fittig und Erdmann, B. 16, 43 (1883).
[4] Erdmann und Kirchoff, A. 247, 372 (1888); Erdmann und Schwechten, A. 275, 284 (1893).
[5] Fittig, A. 255, 263 (1889). [6] Volhard, A. 296, 14 (1897).

VI [Strukturformel: $C_6H_5 \cdot CH{=}C(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$] ⟶ VII [1-Oxy-3-acetylnaphthalin: OH, $CO \cdot CH_3$]

VIII [Strukturformel: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOR$] ⟶ IX [OH, $C_6H_5$, OH]

Aus Phenacetylmalonsäureester (X) entsteht mit konzentrierter Schwefelsäure *Naphtoresorzin-karbonsäureester* (XI)[1]. o-Benzoylbenzoësäuren (XII) und ihre Substitutionsprodukte geben mittels konzentrierter Schwefelsäure *Anthranole* (XIII)[2].

X [Strukturformel: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(COOR)_2$] ⟶ XI [OH, COOR, OH]

XII [Strukturformel: $CH_2 \cdot C_6H_5$, COOH] ⟶ XIII [CH, C(OH)]

Hierher ist auch die Umwandlung der Triphenylmethan-o-karbonsäure (XIV) und ihrer Derivate in *meso-Phenylanthranol* (XV) sowie der Phtaline in *Phtalidine* mittels konzentrierter Schwefelsäure zu rechnen[3].

XIV [Strukturformel: $C_6H_5$, CH, COOH] ⟶ XV [$C_6H_5$, C, C(OH)]

# IV. Eliminierung und Umwandlung.

## A. Eliminierung der Hydroxylgruppe.

### 1. Durch Reduktion.

*Die direkte Eliminierung der Hydroxylgruppe durch reduzierende Mittel wird nicht sehr häufig vorgenommen; der gebräuchlichere Weg führt wie bei der Einführung dieser Gruppe (S. 771) über die Chlorverbindungen.*

Siehe alles Nähere im Kapitel Reduktion.

$CH_2 \cdot OH \rightarrow CH_3$ S. 135—136.

$CH \cdot OH \rightarrow CH_2$ S. 136—139.

$C(OH) \rightarrow CH$ S. 139—140.

### 2. Eliminierung der Hydroxylgruppe durch Wasserabspaltung.

Durch wasserentziehende Mittel kann die Hydroxylgruppe zusammen mit dem an einem benachbarten Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoffatom eliminiert werden.

---

[1]) Metzner, A. 298, 374 (1897).

[2]) O. Fischer und Schmidt, B. 27, 2789 (1894); Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper, B. 31, 2793 (1898); Limpricht, A. 309, 121 (1899); 312, 103 (1901); 314. 241 (1901); vgl. Haller u. Guyot, Bl. [3] 25, 205, 315 (1901). [3]) v. Baeyer, A. 202, 55 (1888).

a) Das Wesentliche über die Wasserabspaltung aus einwertigen Alkoholen findet sich im Kapitel „Doppelte und dreifache Bindungen“ S. 617 ff. und ist dort nachzusehen. Die wasserentziehenden Mittel sind: konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphorsäure, Phosphorpentoxyd, Borsäureanhydrid, wasserfreie Oxalsäure, Kaliumbisulfat, trockene Destillation der Palmitinsäureester, Destillation der Xanthogensäureester.

b) Ferner kann die Wasserabspaltung auch glatt bewirkt werden, indem man die Alkoholdämpfe in erhitzten Röhren über gewisse Kontaktsubstanzen leitet, wie Graphit, Kieselgur, Bimsstein, Quarzsand, Aluminiumoxyd, roten Phosphor, besonders Aluminiumphosphat u. a.[1]). Vgl. 2. Bd. 289.

**Isobutylen** $(CH_3)_2C:CH_2$ entsteht z. B. in vollkommen reinem Zustande, wenn man Isobutylalkoholdämpfe (Sdp. 107—108°) durch ein mit Aluminiumoxyd gefülltes Kupfer- oder Glasrohr, das auf 500° erhitzt ist, leitet[2]).

c) Von den zweiwertigen Alkoholen[3]) werden die $\alpha$-Glykole durch die genannten wasserentziehenden Mittel oder auch beim Erhitzen für sich oder mit verdünnten Säuren oder mit Wasser allein in *Aldehyde* oder *Ketone* übergeführt. Zwischenglied der Reaktion dürfte ein Alkylenoxyd sein.

$$R \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot R' \longrightarrow R \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH \cdot CH} \cdot R' \longrightarrow R \cdot CO \cdot CH_2R'$$

So liefert z. B. Phenyläthylenglykol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure *Phenylacetaldehyd* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ nebst einem Äther. Es ist hierher auch die *Pinakolin-Umlagerung* zu rechnen:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!>\! C(OH) \cdot C(OH) \!<\!\! \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix} \!\!>\! C \cdot CO \cdot R$$

Pinakone hingegen, in welchen R nicht Methyl ist, sondern ein anderer Rest, z. B. Tetraäthyläthylenglykol, geben bei der Einwirkung verdünnter Säuren nicht Ketone, sondern ungesättigte Kohlenwasserstoffe und alkylenoxydartige Verbindungen.

$\beta$-Glykole (1,3-Diole) gehen unter dem Einfluß verdünnter Säuren durch Wasserabspaltung in *Aldehyde* und *Ketone* über, falls in 2-Stellung sich ein Wasserstoffatom befindet; es entsteht ein *1,4-Oxyd,* wenn in 4-Stellung ein Wasserstoffatom steht, in 2-Stellung aber fehlt. Nebstdem vereinigen sich vielfach zwei Moleküle unter Bildung von Doppeloxyden.

So geht das durch Kondensation von Benzaldehyd mit Propionaldehyd gewonnene Glykol der Formel I beim Erwärmen mit dem dreifachen Volumen 20%iger Schwefelsäure auf 120—130° in *Methylhydrozimtaldehyd* (II) über[4]); der Reaktionsverlauf läßt sich folgenderweise formulieren:

$$\text{I}\ C_6H_5 \cdot \overset{3}{C}H(OH) \cdot \overset{2}{C}H(CH_3) \cdot \overset{1}{C}H_2OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2OH$$
$$\longrightarrow \text{II}\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHO.$$

---

[1]) Ipatiew, B. 34, 596, 3579 (1901); B. 35, 1047, 1057 (1902); B. 36, 1996 (1902); Sabatier und Senderens, C. r. 136, 738 (1903); C. 1903, 955, 1119, 1213; Senderens, C. r. 144, 381, 1109; C. 1907, I, 1245, II, 289; C. r. 146, 125; C. 1908, I, 1141.

[2]) Ipatiew, B. 36, 1997 (1903).

[3]) Lieben, M. 23, 60 (1902); Kondakow, Ch. Z. 26, 469 (1902).

[4]) Hackhofer, M. 22, 95 (1901).

Hingegen liefert das aus Isobutyraldehyd entstehende Aldol III (ebenfalls ein 1,3-Diol, das aber kein Wasserstoffatom direkt am 2-Kohlenstoffatom besitzt) durch Behandeln mit Schwefelsäure ein gesättigtes ringförmiges Oxyd IV [1]).

$$\text{III}\ (CH_3)_2 \cdot \overset{4}{C}H \cdot \overset{3}{C}H(OH) \cdot \overset{2}{C}(CH_3)_2 \cdot \overset{1}{C}H_2OH \longrightarrow (CH_3)_2C : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$$

$$\longrightarrow \text{IV}\ \begin{array}{l} (CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad O \text{———} CH_2 \end{array}$$

Aus $\gamma$- und $\delta$-Glykolen erhält man durch Erhitzen mit 60 %iger Schwefelsäure Oxyde. Tetramethylenglykol $(HO)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ liefert so das *Tetramethylenoxyd* $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \!\!> O$.

d) Von den höherwertigen Alkoholen bildet Glyzerin mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit Kaliumpyrosulfat oder geringen Mengen Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,73, *Akrolein* $CH_2 : CH \cdot CHO$; beim Überleiten über Bimsstein bei 430—450° Akrolein, Acetol $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2(OH)$ und Glyzerinderivate des Formaldehyds, Acetaldehyds und Akroleins [2]). — Der vierwertige Alkohol Erythrit $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ verwandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in *Erythran* $\begin{array}{l} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ CH(OH) \cdot CH_2 \end{array} \!\!> O$. — Auch aus höherwertigen Alkoholen erhält man Anhydride.

e) Auch Oxysäuren können durch verschiedene Mittel Wasser verlieren. (Vgl. ihr Verhalten bei „Karboxylgruppe" 2. Bd. 504; „doppelte und dreifache Bindung" 2. Bd. 623.)

## B. Umwandlung.

### 1. Alkoholate, Phenolate und Lacke.

*Die Wasserstoffatome der alkoholischen und phenolischen Hydroxylgruppen sind durch gewisse Metalle ersetzbar;* die entstehenden Verbindungen heißen Alkoholate (Alkylate) und Phenolate. Während die Karbonsäuren im allgemeinen schon in verdünnten Alkalikarbonat- oder -bikarbonatlösungen löslich sind, indem sie die entsprechenden Metallverbindungen, die Salze, eingehen, und während diese durch Kohlendioxyd nicht wieder zersetzt werden, bilden die weniger sauren Phenole meist nur mit Alkalihydroxydlösungen salzartige Verbindungen, die Phenolate, welche durch Kohlendioxyd wieder zersetzt werden (vgl. Karboxylgruppe 2. Bd. 490; ferner Hydroxylgruppe S. 759). Noch weniger leicht wird der Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppe ersetzt.

**a) Alkoholate.** Man erhält die Kalium- und Natriumverbindungen durch Einwirkung der Metalle auf die Alkohole, in welchen sie sich unter Wasserstoffentwicklung lösen, oder durch Einwirkung der Lösungen von Metallammonium in flüssigem Ammoniak [3]). Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung lassen sich die Metallverbindungen als amorphes Pulver oder in Verbindung mit Alkohol auch kristallisiert gewinnen. Kristallalkoholfreie Alkoholate gewinnt man beim Erwärmen des Alkohols in Xylol-, Benzol-, Ligroin- oder Ätherlösung mit der berechneten Menge Natrium [4]).

---

[1]) Fossek, M. 4, 671 (1883); Franke, M. 17, 85 (1896).
[2]) Nef, A. 335, 200, 209 (1904).
[3]) Chablay, C. r. 140, 1343, 1396 (1905); C. 1905, II, 113.
[4]) Brühl, B. 37, 2066 (1904).

Um bei empfindlichen Alkoholen Umlagerungen, die durch Einwirkung von Alkalimetall eintreten könnten, zu verhindern, kann man von der Fähigkeit der Alkohole (z. B. sekundärer) Gebrauch machen, Alkohole mit tertiärem Charakter aus ihren Alkoholaten zu verdrängen. Es eignet sich dazu das Amylenhydrat.

So läßt sich die **Kaliumverbindung des Cholesterins** in Lösung auf folgende Weise gewinnen[1]): 7 g über Natrium destilliertes Amylenhydrat werden in der acht- bis zehnfachen Menge trockenem Toluol gelöst, mit 2,6 g Kalium versetzt und bis zur Auflösung desselben ($1^1/_2$—2 Stunden) auf dem Sandbade gekocht. Zu dieser Amylatlösung setzt man eine heiße Lösung von 20 g Cholesterin in 20—30 g Toluol, wobei folgende Umsetzung eintritt:

$$C_5H_{11} \cdot OK + C_{27}H_{45}OH = C_5H_{11} \cdot OH + C_{27}H_{45} \cdot OK.$$

Die Kalziumalkoholate entstehen durch Kochen der Alkohole mit dem Metall[2]). Da sich die Alkoholate mit Wasser in Alkohole und Metallhydroxyd zerlegen lassen, so hat man in der Einwirkung gewisser Metalle auf nicht ganz wasserfreie Alkohole ein **Mittel, um absolute Alkohole herzustellen;** es eignet sich dazu z. B. metallisches Natrium, vor allem gut jedoch das metallische Kalzium[3]).

**Entwässern von Alkoholen mittels metallischem Kalzium.** 1 l des zu entwässernden Alkohols wird mit 10—20 g Kalziumdrehspähnen auf dem Wasserbade bis zum Auflösen des Metalls erwärmt und aus dem gleichen Gefäß mit aufgesetztem Hempelschen Destillierrohr abdestilliert. Die ersten Anteile der Fraktion werden gesondert aufgefangen, die Luftfeuchtigkeit wird durch ein Chlorkalzium- oder Phosphorpentoxydrohr abgehalten. Man wiederholt das Destillieren mit kleinen Mengen Kalzium noch zwei- bis dreimal.

Auch aus Kalziumkarbid und Alkohol bildet sich bei höherer Temperatur Kalziumäthylat, ferner aus Kalziumamid und Alkohol[4]).

Bariumalkoholate bilden die primären und sekundären, nicht aber die tertiären Alkohole beim Erhitzen mit Bariumoxyd[5]).

Magnesium reagiert auf Alkohole als solches[6]) oder besser in Form des Amalgams[7]). Auch letzteres Mittel ist zum Entwässern von Äthylalkohol vorgeschlagen worden[8]). — Aluminium wirkt besser im amalgamierten Zustande ein[9]).

Durch Umsetzung zwischen Natriumäthylat und Eisenchlorid bildet sich das *Ferriäthylat* $Fe(OC_2H_5)_3$.

Bei zweiwertigen Alkoholen erhält man die betreffenden Alkoholate, die *Glykolate*, z. T. schon mittels Metalloxyden. Mit wachsender Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül wird das Vermögen, Metallverbindungen zu bilden, gesteigert; so kennt man *Glyzerate* von Blei, Mangan, Kupfer, Wismut usw.[10]). Hier sei auch auf die technisch so wichtigen *Saccharate* hingewiesen, die wahrscheinlich basische Alkoholate darstellen.

Mit dieser Eigenschaft höherwertiger Alkohole, leicht Metallverbindungen zu bilden, ist die Fähigkeit verbunden, viele Metallhydroxyde, z. B. des Ca, Sr, Ba, Pb, $Fe^{II}$ und $Fe^{III}$, aufzulösen. Diese Fähigkeit kommt auch einigen Oxysäuren zu, z. B. der Weinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, welche das Ausfallen der Hydroxyde des Kupfers, Nickels usw.

---

[1]) Tschugaeff u. Gasteff, B. 42, 4631 (1909).

[2]) Perkin und Pratt, C. 1908, I, 1610; C. 1909, I, 1312.

[3]) L. W. Winkler, B. 38, 3612 (1905); Klason und Norlin, Ch. 1906, II, 1480; J. Gyr, B. 41, 4322 (1908).

[4]) de Forcrand, C. r. 119, 1266 (1894); C. 1895, I, 423; Doby, Z. a. Ch. 35, 93 (1903).

[5]) Menschutkin, A. 197, 204 (1879). [6]) Szarvasy, B. 30, 806 (1897).

[7]) Evans und Fetsch, C. 1904, II. 1383.

[8]) v. Konek, B. 39, 2264, Anm. (1906); J. Gyr, B. 41, 4325 (1908).

[9]) Tischtschenko, C. 1900, I, 10, 585.

[10]) Puls, J. pr. [2] 15, 83 (1877); A. Müller, Z. a. Ch. 43, 320 (1905); Tarugi, G. 36, I, 337 (1906); C. 1906, II, 558.

durch Alkali verhindern, wohl dadurch, daß auch der Wasserstoff ihrer alkoholischen Hydroxyle durch Metall ersetzt wird [1]). — Fehlingsche Lösung!

**b) Phenolate.** Die Alkaliphenolate gewinnt man gewöhnlich durch Einwirkung äquimolekularer Mengen von Phenol und Alkalihydroxydlösung, Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes; zur Reindarstellung geht man jedoch von den Alkalimetallen aus, indem man ein Atom Kalium oder Natrium in die absolut alkoholische Lösung der molekularen Menge Phenol einträgt, gleichzeitig Wasserstoff durchleitet und nachträglich ebenfalls im Wasserstoffstrom das Lösungsmittel verdunstet [2]). Nach dieser Methode wurden z. B. die neutralen und sauren Phenolate des Brenzkatechins, Resorzins, Hydrochinons, Pyrogallols gewonnen. — Man kann auch bisweilen die berechnete Menge des Alkalimetalls direkt in das Phenol ohne Lösungsmittel unter allmählichem Erwärmen eintragen [3]).

Die halogenierten und nitrierten Phenole weisen stärkeren Säurecharakter auf und bilden deshalb auch viel beständigere Salze. Sie vermögen die Alkalikarbonate in der Kälte, die Karbonate der Erdalkalien in der Wärme zu zersetzen und werden deshalb auf diesem Wege gewonnen [4]). Im Gegensatz dazu sind die Aminophenole Basen, die sich mitunter nur mit Säuren zu Salzen verbinden, während der Hydroxylwasserstoff in wäßriger Lösung nicht mehr durch Metalle ersetzt werden kann. — Nitroaminophenole hingegen zeigen wieder gesteigerte Azidität; sie verbinden sich nicht mehr mit Säuren zu Salzen, wohl aber mit Basen. Halogensubstituierte Aminophenole weisen immer noch einige Basizität auf.

Ähnlich wie die Alkaliphenolate gewinnt man die leicht zersetzlichen Ammoniumphenolate durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die wasserfreie (z. B. absolut ätherische) Lösung der Phenole [5]).

Die Salze der Erdalkalien lassen sich durch Einwirkung der Metallhydrate oder bei stärker sauren Phenolen durch Kochen ihrer wäßrigen Lösungen mit den Karbonaten gewinnen.

Aus den Alkali- oder den Ammoniumphenolaten lassen sich durch Umsetzung mit den Metallsalzen vielfach auch Phenolate anderer Metalle herstellen, z. B. bildet sich durch Einwirkung einer Quecksilberchloridlösung auf die Lösung von Kaliumphenolat bei 35 $^0$ die Verbindung $Hg\langle^{Cl}_{OC_6H_5}$. Doch reagieren die Metallsalzlösungen mitunter auch direkt mit den Phenollösungen; so gibt die wäßrige Lösung des Brenzkatechins im Unterschied zum Resorzin und Hydrochinon mit Bleizucker einen weißen Niederschlag des *Bleisalzes*. Das *Aluminiumsalz* $(Al_2Cl_4)C_6H_4O_2$ des Resorzins wurde erhalten durch Eintragen von zwei Teilen Aluminiumchlorid in eine kochende Lösung von einem Teil Resorzin in acht bis zehn Teile Schwefelkohlenstoff [6]). — Die Aluminiumphenolate des Phenols, Kresols, Thymols, Naphtols u. a. wurden gewonnen, indem man Aluminium bei 100 $^0$ unter Beifügung von Aluminiumjodid oder ohne dieses auf die betreffenden Phenole einwirken ließ [7]).

**c) Lacke.** Man versteht darunter unlösliche, gefärbte Metallverbindungen,

[1]) Vgl. Roszkowski, Z. a. Ch. 14, 1 (1897). [2]) Forcrand, A. ch. [6] 30, 60 (1893).
[3]) Hartmann, J. pr. [2] 16, 36 (1877). [4]) Vgl. Fritsche, A. 110, 150 (1859).
[5]) Malin, A. 138, 80 (1866). [6]) Claus und Mercklin, B. 18, 2934 (1885).
[7]) Gladstone und Tribe, Soc. 39, 9 (1881); 41, 16 (1882); 49, 26 (1886).

welche verschiedene Farbstoffe, die sogenannten adjektiven oder Beizenfarbstoffe, mit Metallhydroxyden eingehen und welche man auf der Gespinstfaser fixieren kann.

Die Mehrzahl der Beizenfarbstoffe findet sich unter den hydroxylhaltigen Verbindungen; es ist die Hydroxylgruppe an der Lackbildung beteiligt. Die Lacke zeichnen sich jedoch vor den erwähnten Metallverbindungen, den Alkoholaten und Phenolaten, ja auch vor den organischen Salzen, durch ihre eigentümliche Beständigkeit gegen Säuren aus.

Praktisch werden sie in der Färberei im allgemeinen derart erzeugt, daß man auf der Gespinstfaser aus gewissen Metallsalzen, den Beizen (man verwendet am meisten solche des Aluminiums, Eisens, Chroms, Zinns, Kupfers), die Metallhydroxyde oder basischen Salze z. B. durch Dämpfen abscheidet — die Faser beizt — und nachher mit dem Farbstoff ausfärbt.

**Für die Entstehung der Lacke hat man verschiedene Bedingungen in der Konstitution der Farbstoffe als notwendig und fördernd erkannt:**

1. Farblacke vermögen u. a. solche aromatische Körper zu bilden, welche ein Chromophor und ihm benachbart (in ortho- oder peri-Stellung) ein Hydroxyl enthalten [1]).

2. Ein zweites Hydroxyl zum ersten in Nachbarstellung verleiht dem Farblack eine hervorragende Beständigkeit und praktische Brauchbarkeit [2]). — Das typische Beispiel für diese Regel ist das *Alizarin* (Strukturformel: $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$, OH-Gruppen in 1,2-Stellung), als dessen Chromophor der Chinonkomplex anzusehen ist.

3. Beizenziehende Eigenschaften werden bei den hydroxylhaltigen Verbindungen auch durch die Kombination mit anderen Atomgruppen in Orthostellung vermittelt, so z. B. durch folgende Kombinationen [3]):

$$\begin{cases} NOH & (1) \\ OH & (2) \end{cases} \qquad \begin{cases} O & (1) \\ OH & (2) \end{cases} \qquad \begin{cases} O \\ OH \end{cases} (peri).$$

4. In neuester Zeit wurde sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Fähigkeit chemischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, abhängig ist von der Eigenschaft derselben, innere Komplexsalze zu bilden; das Charakteristische in der Konstitution dieser Salze ist die gleichzeitige Bindung der Metallatome durch Haupt- und Nebenvalenzen und die dadurch bedingte zyklische Struktur. „Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann“ [4]).

## 2. Äther.

### a) Aliphatische Äther.

1. In der aliphatischen Reihe ist die wichtigste Darstellungsweise der Äther die Einwirkung von **Schwefelsäure** auf Alkohole. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen: 1. Bildung von Alkylschwefelsäuren, 2. Einwirkung der letzteren auf ein zweites Molekül Alkohol unter Regenerierung der Schwefelsäure und Entstehung von Äther.

$$1.\ C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5O \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O$$
$$2.\ C_2H_5O \cdot SO_2 \cdot OH + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$$

---

[1]) Möhlau u. Steimmig, Z. f. Farben- u. Textilchem. 3, 358 (1904).
[2]) v. Kostanecki, B. 20, 3146 (1887); Liebermann, B. 26, 1578 (1893).
[3]) v. Kostanecki, B. 22, 1347 (1889).
[4]) Werner, B. 41, 1070, 2383 (1908); vgl. Liebermann, B. 41, 1436 (1908).

Auch gemischte Äther sind nach dieser Methode darstellbar, wenn die Konzentration der Schwefelsäure richtig gewählt wird, z. B. bedarf man zur Gewinnung von *Äthylamyläther* einer 85 %igen Schwefelsäure [1]).

**Darstellung von Aethyläther.** In einem mit Tropftrichter und absteigendem Kühler verbundenen $^1/_2$ Literkolben erwärmt man ein Gemisch von 180 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Alkohol von 86 Gewichtsprozenten bei eingesenktem Thermometer auf 140°. Man läßt weiter ca. 250 ccm Alkohol der gleichen Konzentration ebenso rasch zufließen als Flüssigkeit abdestilliert. Das Destillat wird mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Natronlauge durchgeschüttelt, der abgehobene Äther destilliert, mit Kalziumchlorid getrocknet und nochmals destilliert.

Nach diesem Verfahren entstehen als Nebenprodukte Äthylen, Sulfonsäure (Isäthionsäure $HO \cdot C_2H_4 \cdot SO_3H$ und Derivate der letzteren [2]) und schweflige Säure. Zur Vermeidung derselben ersetzt man die Schwefelsäure vorteilhaft durch **Benzolsulfosäure** ($C_6H_5 \cdot SO_3H$) [3]) oder ihr **Chlorid.** Auch andere anorganische Säuren lassen sich verwenden, wie **Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure.** — Ein vorzügliches Mittel zur Ätherifizierung der Alkohole ist die **Methionsäure** $CH_2(HSO_3)_2$ [4]), welche durch Sättigen von rauchender Schwefelsäure mit Acetylen bequem erhalten werden kann [5]) und welche beim Erhitzen mit dem zehnfachen Volumen Alkohol denselben glatt in den entsprechenden Äther überführt. Wie bei dieser Säure so genügt auch vielfach bei Verwendung von Schwefelsäure eine sehr geringe Menge der letzteren zur Ätherbildung [6]).

2. Zur Herstellung der gemischten Äther sowie der Äther der höheren Reihen eignet sich die Einwirkung von **Natriumalkoholat auf die Alkylhalogenide:**

$$C_2H_5ONa + JC_3H_7 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_3H_7 + NaJ.$$

Man fügt in diesem Fall die Halogenverbindungen zur äquivalenten Menge Natrium, die in dem wasserfreien Alkohol gelöst ist. Bei sekundären Alkoholen oder primären von höherem Molekulargewicht löst man das Natrium in diesem Alkohol, destilliert den Überschuß ab und fügt dann das Alkyljodid zu.

Einige andere Verfahren zur Ätherbildung, welche gelegentlich benutzt wurden, seien hier nur kurz erwähnt: Erhitzen von Alkohol mit Alkyljodid im Druckrohr auf höhere Temperatur [7]), Einwirkung von Alkohol auf Alkylhalogenide bei Gegenwart der Natriumsalze von Säureamiden (Natriumacetamid) [8]), Erhitzen von Alkohol mit Eisenchlorid oder andern Salzen im Druckrohr [9]), Destillation von Aluminiumalkoholaten [10]).

## b) Aromatische Äther.

Die Darstellung von Phenolalkyläthern und von Äthern der aromatischen Alkohole siehe unter Alkoxylgruppe 2. Bd. 604 ff.

Die rein aromatischen Phenoläther sind im allgemeinen schwer zu gewinnen. Sie entstehen z. B. durch Wasserentziehung mittels **Zinkchlorid** oder besser mit **Aluminiumchlorid,** doch ist die Reaktion nicht sehr glatt. — In guter Ausbeute bildet sich *Diphenyläther* $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ bei der trockenen **Destillation von Aluminiumphenolat** $Al(OC_6H_5)_3$ [11]).

---

1) A. H. Peter, B. 32, 1418 (1899). 2) L. Prunier, C. 1897, II. 340.
3) Krafft, B. 26, 2829 (1893). 4) Schröter u. Sondag, B. 41, 1921 (1908).
5) Schröter, A. 303, 131 (1898).
6) Vgl. Meisenheimer, B. 41, 1421 (1908); Schröter u. Sondag, B. 41, 1921 (1908).
7) Friedel, Bl. 13, 2 (1870). 8) Titherley, Soc. 79, 392 (1901).
9) Oddo, G. 31, 285 (1901); C. 1901, II, 183. 10) Tischtschenko, C. 1900, I, 585.
11) Merz und Weith, B. 12, 1925 (1879); 14, 187 (1881); Gladstone und Tribe, Soc. 41, 5 (1882); 49, 25 (1886).

Eine andere technisch brauchbare Darstellungsweise für Diphenyläther beruht darauf, daß man eine wäßrige Lösung von Benzoldiazoniumchlorid mit kaltem Phenol, in welchem es sich auflöst, ausschüttelt und die entstandene Verbindung (vielleicht Diazobenzolphenyläther) durch gelindes Erwärmen zersetzt[1]). (Ausbeute 50 % neben o- und p-Oxydiphenyl.)

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OC_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$$

Auch *Phenol-o-tolyläther, Phenol-α-naphtyläther* sind so zugänglich.

*Nitroderivate des Diphenyläthers* lassen sich durch Einwirkung von Kaliumphenolaten auf Nitrohalogenbenzole gewinnen[2]).

$$C_6H_5 \cdot OK + Br \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

## c) Alkylenoxyde.

Die Bildung der Alkylenoxyde, welche als zyklische Äther der Glykole aufzufassen sind, tritt ein bei der Einwirkung von **Zinkchlorid** oder **Schwefelsäure** auf Glykole (vgl. S. 803)[3]), ferner bei der Einwirkung von **Alkalien**, zuweilen schon von Kaliumkarbonat auf halogenierte Alkohole, die Chlorhydrine[4]).

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + KCl + H_2O$$

**Darstellung von Isobutylenoxyd** $(CH_3)_2 \cdot C - CH_2$ (mit O-Brücke zwischen C und $CH_2$). 15 g aus Isobutylen und unterchloriger Säure gewonnenes 1-Chlor-2-methylpropanol (2) $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2Cl$ werden tropfenweise auf 12 g frisch geschmolzenes und fein gepulvertes Ätznatron gebracht, wobei das Gefäß im siedenden Wasserbade erhitzt wird. Das übergehende Destillat wird nochmals bei 51—52° fraktioniert. Ausbeute 85 %[5]).

Ebenso reagieren die β-Chlorhydrine, und auch bei noch höherwertigen Alkoholen tritt diese Ätherbildung mittels Alkalien ein. Das Monochlorhydrin des Glyzerins $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ gibt mit alkoholischem Kali *Glyzid* $CH_2(OH) \cdot CH - CH_2$ (mit O-Brücke)[6]). — Die Reaktion gelingt auch mit gechlorten Oxysäuren; man erhält die gleiche *Glyzidsäure* $CH_2 - CH \cdot COOH$ (mit O-Brücke) sowohl mit der β-Chlor-α-Milchsäure $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot COOH$, wie auch der α-Chlor-β-Milchsäure $CH_2(OH) \cdot CHCl \cdot COOH$. — Ebenso entsteht die *Phenylglyzidsäure* $C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot COOH$ (mit O-Brücke) sowohl aus α-, wie auch aus β-Chlorphenylmilchsäure mit Alkalien.

In einigen Fällen kann jedoch statt des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff mit dem

---

[1]) Hirsch, B. 23, 3705 (1890); D.R.P. 58001; C. 1891, II, 664.
[2]) Ullmann, B. 29, 1880 (1890); Häussermann und Bauer, B. 29, 2084 (1896); O. N. Cook, C. 1903, I, 634.
[3]) Faworski, C. 1907, I, 15; Henry, C. r. 145, 499 (1907); C. 1907 II, 1490.
[4]) Krassuski, C. 1902, II, 19 (1905).
[5]) A. Michael und V. L. Leighton, B. 39, 2793 (1906).
[6]) Nef, A. 335, 231 (1904).

Halogen austreten, unter Bildung von ungesättigten Alkoholen. $\alpha$-$\beta$-Dijodpropylalkohol $CH_2(OH) \cdot CHJ \cdot CH_2J$ gibt z. B. $CH_2(OH) \cdot CJ : CH_2$. — Ein Unterschied im Reaktionsvorgang ergibt sich hin und wieder auch bei Verwendung von stärker oder schwächer basischen Agenzien. Aus Tetrahydronaphtylen-chlorhydrin (II) entsteht durch stärker alkalische Agenzien *Tetrahydronaphtylenoxyd* (III); bei längerer Einwirkung lagert sich das letztere in das isomere *Dihydronaphtol* (IV) um. Mittels schwach basischer Agenzien, wie Magnesiumkarbonat oder Chinolin entsteht beim Kochen aus dem Chlorhydrin *β-Keto-tetrahydronaphtalin* (I).

I ($CH_2$, CO, $CH_2$, $CH_2$) ⟵ II ($CH_2$, CHCl, CHOH, $CH_2$)

⟶ III ($CH_2$, $CH$, $CH$ >O, $CH_2$) ⟶ IV ($CH_2$, CHOH, CH, CH)

## 3. Ester.

(Über die Ester der Karbonsäuren s. Karboxylgruppe 2. Bd. 568—575; vgl. auch S. 747 ff.).

In diesem Kapitel möge die Gewinnung von Estern der Mineralsäuren Erwähnung finden, mit Ausnahme jener der Halogenwasserstoffsäuren, welche unter „Halogenverbindungen" zu finden sind.

### a) Ester der Alkohole.

1. Bildung aus Alkohol und Säuren unter Wasserabspaltung. Den verseifenden Einfluß des gebildeten Wassers drängt man zurück, indem man eine der beiden Komponenten im Überschuß nimmt. Mit mehrbasischen Säuren bilden sich so mit Vorliebe die sauren Ester neben den neutralen Estern, mit Schwefelsäure z. B. bilden primäre und sekundäre Alkohole vorwiegend Alkylschwefelsäuren [1]. Bei Herstellung von Estern der Salpetersäure verhindert man die störende Wirkung der salpetrigen Säure, indem man zu dem Gemisch von Alkohol und Salpetersäure eine kleine Menge Harnstoff fügt. Harnstoff und salpetrige Säure setzen sich folgendermaßen um:

$$2\,HNO_2 + CO(NH_2)_2 = CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2.$$

**Darstellung von Aethylnitrat $(C_2H_5O)NO_2$.** 200 g reine Salpetersäure (1,4) kocht man mit 2 g Harnstoffnitrat auf, kühlt ab und vermischt mit 150 g absolutem Alkohol. Nach Zusatz von 50 g Harnstoffnitrat destilliert man auf dem Wasserbade bis auf ein Drittel ab. In dem Verhältnis wie Flüssigkeit abdestilliert, läßt man in den Destillierkolben ein Gemisch von 4 Teilen mit 1 % Harnstoff aufgekochte Salpetersäure und 3 Teile Alkohol zutropfen. Man kann mit der angegebenen Menge Harnstoff 2—3 kg Äthylnitrat gewinnen. Dieses wird mit Wasser abgeschieden, mit Chlorkalzium getrocknet und destilliert [2].

Salpetersäureester werden auch hergestellt, indem man den Alkohol unter Eiskühlung in ein Gemisch von Salpetersäure und der dreifachen Menge Schwefelsäure einfließen läßt.

Zweckmäßig läßt man oft die Säure erst während der Darstellung des Esters entstehen. So gewinnt man Ester der unterchlorigen Säure

[1] Bezüglich der tertiären Alkohole vgl. Mamontow, C. 1897, II. 408.

[2] Lossen, A. Supl. 6, 220 (1868).

durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Alkohol und Natronlauge; Ester der salpetrigen Säure durch Mischen des Alkohols mit Schwefelsäure und Einfließenlassen des Gemisches zu einer Natriumnitritlösung.

**Darstellung von Aethylnitrit $(C_2H_5O)NO$.** Ein abgekühltes Gemisch von 32 ccm Alkohol und 32 ccm Wasser versetzt man mit 13,5 ccm Schwefelsäure und verdünnt auf 120 ccm; man läßt die Mischung langsam zu einer in einer Kältemischung befindlichen Lösung von 34,5 g Natriumnitrit in 120 ccm Wasser fließen. Der abgehobene Ester wird mit Chlorkalzium getrocknet und destilliert. Ausbeute fast theoretisch[1]).

2. Die Bildung der Ester aus Alkohol und Säurechlorid verläuft sehr glatt.

$$\underset{\text{Thionylchlorid}}{O:SCl_2} + 2\,C_2H_5OH = \underset{\text{Schwefligsäureäthylester}}{O:S(OC_2H_5)_2} + 2\,HCl.$$

**Darstellung von Schwefligsäureäthylester.** 600 g Thionylchlorid werden mit eingesenktem Thermometer auf 80—90° erwärmt und hierzu die entsprechende Menge absoluten Alkohols aus dem Tropftrichter zugegeben. Das Produkt wird gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Ausbeute 220 g[2]).

Auch Chloride von Säureestern können so erhalten werden, z. B. entsteht beim Eintropfen von Methylalkohol in die äquimolekulare Menge Sulfurylchlorid ein Chlorsulfonsäureester.

$$SO_2Cl_2 + CH_3OH = HCl + SO_2\langle{}^{OCH_3}_{Cl}$$

Das für die Esterifizierung und Äthergewinnung wichtige und sehr giftige *Dimethylsulfat* (vgl. 2. Bd. 604 f.) wird aus Chlorsulfonsäure $HO \cdot SO_2 \cdot Cl$ und Methylalkohol gewonnen.

**Darstellung von Dimethylsulfat $(CH_3)_2SO_4$.** Ein Destillierkolben von 200 ccm Inhalt ist mit 100 g Chlorsulfonsäure beschickt; er trägt mittels eines Gummistopfens einen Thermometer und einen Walterschen Tropftrichter mit umgebogener Kapillare, welche beide in die Chlorsulfonsäure tauchen. Das Destillierrohr ist mit einer Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche, diese mit einem Gefäß mit Wasser zur Absorption der Chlorwasserstoffsäure verbunden. Zum Kolbeninhalt, der auf — 10° abgekühlt sein muß, läßt man innerhalb 1½ Stunden 27 g wasserfreien Methylalkohol tropfen. Die gebildete Methylschwefelsäure $HO \cdot SO_2 \cdot OCH_3$ zersetzt sich beim nachfolgenden Destillieren im Vakuum (20 mm Druck, Ölbad 140°) in Schwefelsäure und Dimethylsulfat, welch letzteres in einer Ausbeute von 80—83% der Theorie entsteht. Es wird noch mit Eiswasser gewaschen und getrocknet[3]).

Unter Umständen läßt sich die Ausbeute an Ester vermehren, indem man die freiwerdende Chlorwasserstoffsäure mittels einer Base, z. B. Pyridin, bindet. *Salpetrigsäureester* entsteht auch indem man Nitrosylchlorid auf ein gekühltes Gemenge von äquimolekularen Teilen Alkohol und Pyridin reagieren läßt. Den gleichen Zweck kann man erreichen, wenn man das Säurechlorid statt auf den freien Alkohol auf die Natriumalkylate einwirken läßt; so lassen sich die *neutralen Ester der phosphorigen Säure* durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Natriumalkylat gewinnen.

3. Bildung der Ester aus Alkohol und Säureanhydriden. Man gewinnt auf diesem Wege z. B. die neutralen *Ester der Borsäure* durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Alkoholen; ferner *Ätherschwefelsäuren* durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf die Alkohole der Fettreihe in kalt gehaltener schwefelsaurer Lösung[4]).

4. Ammoniumsalze der sauren Ester entstehen durch Kochen von Sulfamidsäuren mit Alkohol[5]).

$$NH_2 \cdot SO_2 \cdot OH + C_2H_5 \cdot OH = NH_4O \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5.$$

---

[1]) Dunstan u. T. S. Dymond, B. 21, R. 515 (1888). [2]) Arbusow, C. 1909, II, 684.
[3]) Ullmann, A. 327, 106 (1903). [4]) Merck, D.R.P. 77278; Winther, I, 31.
[5]) Krafft und Bourgeois, B. 25, 474 (1892).

### b) Ester der Phenole.

Die Esterifizierung der Phenole mit Mineralsäuren verläuft weniger leicht als bei den Alkoholen. Salpetersäure und Schwefelsäure bilden nicht die Ester, sondern reagieren auf den Kern nitrierend und sulfonierend.

*Saure Ester der Schwefelsäure,* die sog. *Phenolschwefelsäuren* bez. ihre Salze, sind indes darstellbar durch gelindes Erwärmen der konzentrierten Lösung von Kaliumphenolat mit Kaliumpyrosulfat, das sehr rein sein muß [1]).

$$C_6H_5 \cdot OK + K_2S_2O_7 = C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK + K_2SO_4.$$

Beim Erhitzen der trockenen phenolschwefelsauren Alkalisalze geht eine Umlagerung in phenolsulfosaure Salze vor sich.

$$C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2OK \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}OH\\SO_3K\end{cases}$$

*Saure Ester der Kohlensäure,* bez. ihre Salze entstehen sehr leicht durch Überleiten von trockenem Kohlendioxyd über trockene gepulverte Alkaliphenolate [2]).

$$C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 = C_6H_5 \cdot OCOONa.$$

(Über die Umlagerung dieser Salze zu Oxykarbonsäuren s. Karboxylgruppe 2. Bd. 532.)

Ähnlich wie Kohlendioxyd reagiert auch Schwefeldioxyd unter Bildung von *sauren Estern der schwefligen Säure* [3]).

$$C_6H_5 \cdot ONa + SO_2 = C_6H_5 \cdot OSO_2Na.$$

Die *sauren Schwefligsäureester* entstehen in der Naphtolreihe, namentlich bei den Naphtolsulfosäuren durch Einwirkung von Natriumbisulfitlösung (spez. Gew. 1,38) und sind wichtig zur Herstellung sowohl von Amino- wie Hydroxylverbindungen (siehe daselbst). Sehr reaktionsfähig sind auch die m-Dioxyverbindungen des Benzols, z. B. Resorzin.

**Darstellung des Schwefligsäureesters der 1, 8, 5 - Aminonaphtolsulfosäure** $(5)\ HO_3S \cdot C_{10}H_5\begin{cases}NH_2 & (1)\\O \cdot SO_2H & (8)\end{cases}$. 100 g 1,8,5-aminonaphtol-sulfosaures Natrium, 800 g Natriumbisulfitlösung und 200 ccm Wasser werden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach wenigen Stunden ist alles verestert. Der Ester bleibt in Lösung. Ausbeute ca. 90 % [4]).

*Ester der Phosphorsäure* und *phosphorigen Säure,* sowie ihre Chloride entstehen durch Einwirkung von Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf die Phenole [5]). — Von den *Borsäurephenylestern* bildet sich das Phenylmonoborat $C_6H_5 \cdot BO_2$ durch Erhitzen von 2 Teilen Borsäureanhydrid mit 3 Teilen Phenol neben Phenyltriborat, welch letzteres beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° in Phenylborat übergeht [6]). — Von *Kieselsäurephenylestern* wird *Tetraphenylsilikat* $(C_6H_5)_4SiO_4$ durch Erhitzen von Phenol mit Siliziumtetrachlorid gewonnen [7]).

---

Die weiteren wichtigen Methoden zum **Ersatz der Hydroxylgruppe** durch **Halogen** oder die **Aminogruppe** siehe in den betreffenden Kapiteln.

---

[1]) Baumann, B. 9, 1715 (1876); 11, 1907 (1878); Heymann und Königs, B. 19, 3304 (1886). [2]) Schmidt, J. pr. [2] 31, 397 (1885); Hentschel, J. pr. [2] 27, 39 (1883).
[3]) Schall, J. pr. [2] 48, 241 (1893); Schall und Uhl, B. 25, 1875 (1892).
[4]) Bucherer, J. pr. [2] 69, 86 (1904); C. 1904, I, 813; D.R.P. 115335; C. 1901, II, 1136.
[5]) Anschütz und Emery, A. 239, 310 (1887); 253, 120 (1889); Authenrieth, B. 30, 2369 (1897); Wolffenstein, B. 20, 1966 (1887); Anschütz, A. 358, 92 (1908).
[6]) Schiff, A. Supl. 5, 202 (1867). [7]) Martini und Weber, B. 16, 1252 (1883).

# Diazo-, Azogruppe usw.

bearbeitet von

**Dr. Otto Gerngroß** in Berlin.

(Mit 2 Abbildungen.)

## Einleitung.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Salze primärer aromatischer Amine, z. B. salzsaures Anilin, findet folgende Umsetzung statt:

$$\underset{\text{Salzsaures Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_3 \cdot Cl} + HNO_2 = \underset{\text{Benzoldiazoniumchlorid}}{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl} + 2\,H_2O.$$

Mit der Entdeckung dieser Reaktion vor rund 50 Jahren war Peter Grieß die Entdeckung der Körperklasse der Diazoverbindungen geglückt.

„Diazoverbindungen im weitesten Sinne des Wortes sind Körper mit zwei mehrfach gebundenen Stickstoffatomen, die einerseits von dem einfachsten, ringförmigen Diazomethan $CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \vdots \\ \diagdown N \end{smallmatrix}$ begrenzt werden und andererseits vermittels der größten und wichtigsten Gruppe der offenen Diazobenzolverbindungen (z. B. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$) in die echten Azokörper vom Typus des Azobenzols $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ ohne scharfe Grenze übergehen [1].“

Wissenschaft und Technik sind in gleich hohem Maße an dieser überaus wichtigen Körperklasse interessiert.

Denn einerseits sind die Diazoniumsalze als das Ausgangs- oder Zwischenprodukt für die Azofarbstoffe, — die an Zahl alle anderen Farbstoffe überragen — von großer Wichtigkeit. Andererseits liegt ihre Bedeutung in der leicht zu dirigierenden Austauschbarkeit der Diazoniumgruppe gegen andere Radikale und Elemente.

Diese Eigenschaft gibt uns ein Mittel an die Hand, bequem von den Diazoniumsalzen zu den verschiedensten Benzolderivaten zu gelangen, z. B.:

$$\underset{\text{Benzoldiazoniumchlorid}}{C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl} \rightarrow \underset{\text{Benzolzyanid}}{C_6H_5 \cdot CN}$$

Ihr verdanken wir auch eine bedeutende Vermehrung des Schatzes an Methoden der organischen Chemie. Aus diesem Grunde ist in der vorliegenden Zusammenfassung auf die Beschreibung der Einführung der Diazoniumgruppe und ihres Ersatzes gegen andere Gruppen und Elemente besonderer Wert gelegt worden.

---

[1]) Hantzsch, Die Diazoverbindungen, Ahrens Sammlung, (1902).

Im folgenden wird nun zunächst die **Diazogruppe** abgehandelt, unter welchem Titel wir

1. die Diazoniumsalze $Ar \cdot \underset{\overset{\vdots}{N}}{N} \cdot X$ [1]) (s. u.),

2. die Diazoverbindungen im engeren Sinne $Ar \cdot N{:}N \cdot X$ [$X = \cdot SO_3K, \cdot CN, \cdot OH, \cdot OK$] (S. 843) und

3. die Diazoverbindungen der aliphatischen Reihe (S. 847), welche im allgemeinen den Komplex $\cdot CH\langle{}^{N}_{N}$ (mit $\vdots$ zwischen den N) enthalten, zusammenfassen. Danach finden

4. die **Monodiazoamidogruppe** $Ar \cdot N{:}N \cdot NH \cdot Ar$ (S. 854), ferner
5. die **Disdiazoamidogruppe** (S. 862),
6. die **Diazoimidogruppe** $Ar \cdot N\langle{}^{N}_{N}$ (mit $\vdots$ zwischen den N) (S. 863),
7. die **Azoxygruppe** $Ar \cdot N \cdot N \cdot Ar$ (N—O—N) (S. 866),
8. die **Azogruppe** $Ar \cdot N{:}N \cdot Ar$ (S. 868),
9. die **Hydrazogruppe** $Ar \cdot NH \cdot NH \cdot Ar$ (S. 885) eine dem Rahmen der „Methoden der organischen Chemie“ entsprechende Würdigung.

# I. Diazogruppe.

## Erstes Kapitel. Diazoniumsalze.

$$-\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}-$$

**Die Diazoniumsalze sind durch den ziemlich unbeständigen, sehr reaktionsfähigen Komplex** $Ar \cdot \underset{\overset{\vdots}{\overset{III}{N}}}{\overset{V}{N}} \cdot X$**, der ein fünf- und ein dreiwertiges Stickstoffatom enthält, charakterisiert. Ar bedeutet dabei ein aromatisches Radikal, X einen anorganischen Rest.**

### A. Einführung der Diazoniumgruppe.

#### 1. Bereitung von Diazoniumsalzlösungen aus primären aromatischen Aminen und salpetriger Säure [2]).

a) Mittels Natriumnitrit.

Das Natriumnitrit [3]) dient heutzutage sowohl in der Technik wie im wissenschaftlichen Laboratorium meistens als Quelle für die salpetrige Säure, welche, wie in der Einleitung erwähnt wurde, das Mittel ist, um in aromatischen Aminen die Aminogruppe in die Diazoniumgruppe überzuführen (Diazotierung).

---

[1]) Ar = aromatisches Radikal, X = anorganischer Rest.
[2]) Über Diazotierung von $\alpha$- und $\gamma$-Aminopyridinen vgl. Marckwald, B. 27, 1318 (1894).
[3]) Martius, J. pr. (I) 98, 94 (1866).

Für die **Bereitung von Diazoniumsalzlösungen** verteilt man gewöhnlich das Amin in ca. 10 Teilen Wasser, fügt $2^1/_2$—3 Äquivalente Salzsäure zu und erwärmt ev., bis Lösung eingetreten ist. Durch direkten Zusatz von Eis wird nun auf 0—5° abgekühlt und nach und nach eine starke Lösung der genau für 1 Mol. berechneten Menge Natriumnitrit zugetropft. Der Gehalt des Nitrits — das käufliche enthält etwa 98 % — ist zuvor durch Titration mit Kaliumpermanganat zu ermitteln [1]). Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{(316)}{2\,KMnO_4} + \underset{(235)}{5\,HNO_2} + \underset{(294)}{3\,H_2SO_4} = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,HNO_3.$$

Bei einiger Übung kann man das Ende der Diazotierung, auch wenn keine Nitritlösung von bekanntem Gehalt zur Verfügung steht, durch eine **„Tüpfelprobe"** erkennen. Ist nämlich noch unverändertes Anilin vorhanden, so gibt ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf Zusatz von Natriumacetat nach kurzer Zeit eine Trübung von Diazoaminobenzol. Ein bewährtes Mittel, das Ende der Diazotierung und einen Überschuß von Nitrit zu erkennen, besteht auch darin, daß die Flüssigkeit nach drei bis vier Minuten langem Stehen noch immer die Jodkaliumstärkereaktion gibt.

In Wasser schwer lösliche Körper wie Sulfanil- und Naphtionsäure werden behufs feinerer Verteilung aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden und dann der Einwirkung von 1 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Natriumnitrit unterworfen. Hier ist erst nach mehrstündigem Stehen in der Kälte die Umsetzung quantitativ, während bei leicht löslichen Aminsalzen die Diazotierung fast momentan verläuft [2]).

Man kann als Temperaturoptimum für die Diazotierung von Anilin, den Toluidinen, den Xylidinen, p-Aminoacetanilid eine Temperatur von 0—2° betrachten, während z. B. $\alpha$- und $\beta$-Naphtylamin, Nitroaniline, Dianisidine, Toluidine, Benzidine am besten bei ungefähr 10° diazotiert werden [3]). Im allgemeinen ist sorgfältiges Kühlen wegen der leichten Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze unumgänglich.

Manche Amine haben die Tendenz, sich rasch mit Diazoniumsalzen zu Diazoaminoverbindungen [4]) zu kondensieren. Um diese sekundäre Reaktion zu vermeiden, empfiehlt sich ein größerer Säureüberschuß und vor allem plötzlicher Zusatz der ganzen Nitritmenge, z. B.

[1]) Treadwell, Kurzes Lehrb. d. analyt Chem., 2. Bd. 414 (1902). In der Diazotierung selbst besitzen wir übrigens eine **Methode, um den Nitritgehalt zu bestimmen;** sie hat vor der Kaliumpermanganatmethode den Vorteil, daß sie unter den Verhältnissen geschieht, wie sie der Verwendung in der Technik entsprechen: Man löst die genau abgewogene Menge (ca. 2 g) von sulfanilsaurem Natrium, das leicht durch Kristallisation aus Wasser in reinem Zustand mit 2 Mol. Kristallwasser erhalten werden kann, in 350 ccm Wasser, versetzt mit 10 ccm Salzsäure und läßt so lange von der Nitritlösung zulaufen, bis Jodkaliumstärkepapier gerade und bleibend gebläut wird. Alsdann berechnet sich der Gehalt des Nitrits nach der Gleichung:

$$\underset{\text{sulfanilsaures Natrium}}{C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{SO_3Na}} \cdot \underset{(231)}{2\,H_2O} + \underset{(73)}{2\,HCl} + \underset{(85)}{NaNO_2} = \underset{\substack{(180)\\ \text{Diazobenzolsulfosäure}}}{C_6H_4\langle{}^{N\equiv N}_{SO_3}} + \underset{(82,5)}{2\,NaCl} + \underset{(72)}{4\,H_2O}$$

W. Vaubel, Quant. Best. organischer Verbindungen, (1902), II, S. 251; vgl. auch die Titrierung des Nitrits mittels Hydroxylaminchlorhydrat, A. Ssanin, Ж. 41, 791 (1909); C. (1909), 1773.

[2]) Friedländer, Fortschritte d. Teerfabrikation I, S. 542 (1888).

[3]) Cain and Thorpe, The Synthetic Dyestuffs (1905). S. 226 ff.

[4]) Vgl. S. 855.

**Diazotierung von p-Nitroanilin nach der Vorschrift der Höchster Farbwerke**[1]. 14 g p-Nitroanilin werden in 60 ccm kochendem Wasser und 22 ccm Salzsäure (35 %ig) gelöst und unter gutem Rühren durch kaltes Wasser abgekühlt, 100—150 g gut zerklopftes Eis eingetragen und 26 ccm einer Nitritlösung von 290 g in 1 l Wasser auf einmal unter heftigem Umschütteln hinzugegeben. Fast noch sicherer ist es, das gepulverte Nitrit auf einmal in fester Form einzutragen.

Die Gegenwart organischer Säuren hintertreibt in viel geringerem Maße die Bildung von Diazoaminoverbindungen. So wird eine 1 %ige Anilinlösung bei Gegenwart von ca. $2^1/_2$ Mol. Essigsäure nur zu 19,6 % in Diazoniumsalz übergeführt, und 36 Mol. Essigsäure sind nötig, um die Diazotierung quantitativ zu gestalten[2].

b) Mittels Bariumnitrit.

Einige Vorteile vor dem Natriumnitrit bietet das nun leicht zugänglich gewordene Bariumnitrit[3]. Trotz seiner großen Löslichkeit im Wasser ist es nicht im geringsten hygroskopisch und eignet sich daher im Gegensatz zu dem stark wasseranziehenden Natriumnitrit zur Darstellung von Lösungen mit bekanntem Nitritgehalt durch bloßes Auflösen einer abgewogenen Menge. Man erspart also auf diese Weise die beim Natriumnitrit unerläßlichen Titrationen. Überdies kann man durch Arbeiten in schwefelsaurer Lösung nach Filtration des ausfallenden Bariumsulfates von Säuren und organischen Salzen freie Diazoniumsalzlösungen erhalten. Letzterer Umstand ist von Bedeutung, wenn wir durch Fällung mit Alkohol und Äther aus einer wäßrigen Lösung feste Diazoniumsalze gewinnen wollen, weil hierbei, wenn zur Diazotierung Natriumnitrit verwendet worden ist, stets das der angewandten Säure entsprechende Salz mitgefällt wird.

## 2. Methoden zur Darstellung fester Diazoniumsalze.

Die festen Diazoniumsalze sind recht explosive Körper und daher mit entsprechender Vorsicht zu behandeln. Über die Eigenschaften der Diazoniumsalze, S. 826[4].

Abbildung 22. Apparat zur Entwicklung von „gasförmiger salpetriger Säure".

**1. Methode von Grieß.** Festes Benzoldiazoniumnitrat gewinnt man nach der folgenden noch heute üblichen Methode, die vor rund 50 Jahren von Grieß[5] bei der Entdeckung der ersten Diazoverbindungen verwendet worden ist:

**Darstellung von Benzoldiazoniumnitrat**[6]. Feingepulvertes Anilinnitrat wird in einem kleinen Kolben mit so viel Wasser übergossen, daß das Salz eben davon überdeckt ist, dann in Eiswasser sorgfältig gekühlt und sogenannte gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Die letztere wird im Kolben a (Abb. 22) aus stückförmigem Arsentrioxyd und gewöhnlicher Salpetersäure entwickelt und in der leeren Flasche von Salpetersäure usw. befreit. Durch ab-

[1] Kurzer Ratgeber S. 142; vgl. auch Schwalbe, Z. f. Farben- u. Textilindustrie 4, 433 (1903). [2] Altschul, J. pr. 54 (II), 508 (1896).
[3] Witt und Ludwig, B. 36, 741, 4388 (1903); 37, 382 (1904).
[4] Grieß, A. 137, 42 (1866). [5] Grieß, A. 106, 123 (1858).
[6] Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, (1905), S. 12.

wechselndes gelindes Erwärmen oder Kühlen des Kolbens a mit kaltem Wasser kann man den Gasstrom beliebig regulieren.

Die Temperatur in dem Kölbchen c darf nicht über 10° steigen. Das Einleiten der roten Dämpfe wird unter häufigem Schütteln des Kolbens c so lange fortgesetzt, bis alles Anilinnitrat verschwunden ist. Gewöhnlich findet klare Lösung statt, nur wenn zu wenig Wasser zugegen ist, scheidet sich schon während der Operation Diazobenzolnitrat ab, welches indessen sehr leicht an der Kristallform von dem Anilinsalz zu unterscheiden ist. Wenn die Reaktion beendet ist, gießt man den Inhalt von c in das dreifache Volumen absoluten Alkohols und fügt dann Äther hinzu, solange noch die Abscheidung von weißen Nadeln erfolgt.

**2. Abänderungen der Methode von Grieß.** **a)** Grieß' Mitarbeiter Schmitt[1]) modifizierte dieses ursprüngliche Diazotierungsverfahren, indem er eine gesättigte Lösung von salpetrigsauren Dämpfen in absolutem Alkohol *(Äthylnitrit)* über Aminophenolchlorhydrat ausgoß und durch Ätherzusatz das Diazoniumsalz aus der alkoholischen Lösung ausfällte.

**b)** Knoevenagel[2]) führte, um feste Diazoniumsalze zu gewinnen, in Anlehnung an diese ältere Methode die Diazotierung in alkoholischer Lösung mittels der berechneten Menge *Amylnitrit*[3]) durch. So gewann er eine große Zahl neuer fester Diazoniumsalze. Es ist jedoch zur Gewinnung ganz reiner Präparate nach diesem Verfahren nötig, die Anwesenheit von überschüssigen Mineralsäuren auszuschließen, da sie mit den Diazoniumsalzen additionelle Verbindungen eingehen[4]).

Eine Art, dies zu erreichen, besteht darin, daß in eine Lösung des Amins in Alkohol oder besser Äther trocknes Salzsäuregas eingeleitet und die Lösung dann bei 40—50° unter Umschaufeln verdampft wird, bis keine Spur anhaftender Salzsäure durch den Geruch wahrzunehmen ist.

**Darstellung von p-Bromdiazoniumchlorid.** 2 g auf die angegebene Weise bereitetes p-Bromanilin werden mit 10 ccm absolutem Alkohol gut verrührt und 3 g Amylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur unter stetem Rühren bis zur vollständigen Lösung zugefügt. Durch Eingießen schon von ziemlich wenig gewöhnlichem Äther wird eine schöne Kristallisation des reinen Chlorhydrates angeregt.

**c)** Eine wesentliche Verbesserung bedeutet jedoch die *Diazotierung* nach Hantsch und Jochem[5]) *bei Gegenwart von Eisessig.*

**Darstellung von festem Benzoldiazoniumchlorid.** 50 g reines salzsaures Anilin werden in der dreifachen Menge Eisessig suspendiert und unter Turbinieren portionsweise bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur mit etwas mehr als der berechneten Menge Amylnitrit versetzt. Das ungelöste Anilinsalz verschwindet rasch. Die Diazotierung ist vollständig, sobald eine gezogene Probe mit Natriumacetat keine gelbe Färbung gibt (Diazoaminoverbindung! S. 854). Durch Fällen mit Äther erhält man in fast quantitativer Ausbeute schön kristallinisches Diazoniumchlorid, das sich durch seine neutrale Reaktion als rein erweist.

**3.** Durch die Einwirkung von *Brom oder Chlor auf reinstes Phenylhydrazin* in alkoholischer Lösung unter Kühlung mit fester Kohlensäure entstehen sofort in reinem Zustand und quantitativer Ausbeute die festen Diazoniumsalze[6]).

**Einwirkung von Chlor auf Phenylhydrazin.** 5 g destilliertes und umkristallisiertes Phenylhydrazin werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und so lange durch Zugabe von fester Kohlensäure gekühlt, bis eine halbfeste Masse entstanden ist. Durch diese leitet man bis zur Sättigung einen raschen Strom von Chlor. Das Diazoniumsalz scheidet sich

[1]) Schmitt, B. 1, 67 (1868).
[2]) Knoevenagel, B. 23, 2995 (1890); B. 28, 2048 (1895).
[3]) Über die Darstellung von Amylnitrit vgl. S. 30.
[4]) Vgl. S. 825, Eigenschaften der Diazoniumsalze und Hirsch, B. 30, 1148 (1897).
[5]) Hantsch und Jochem, B. 34, 3337 (1901).
[6]) F. D. Chattaway, Soc. 93, 854 (1908).

aus. Nun setzt man 100 ccm trocknen durch festes Kohlendioxyd gekühlten Äther zu und saugt einen raschen Strom trockner Luft durch das Gemisch, bis der Überschuß an Chlor und an $CO_2$ entfernt und die Temperatur auf — 20° gestiegen ist. Das Benzoldiazoniumchlorid wird abgesaugt.

Auch die Diazoniumperbromide [1]) reagieren mit aromatischen Hydrazinen in alkoholischer Lösung nach der Gleichung

$$2\,R\cdot N_2Br_3 + R\cdot NH\cdot NH_2 = 3\,R\cdot NBr \vdots N + 3\,HBr.$$

Nach dieser Methode kann man leicht die Diazoniumbromide in quantitativer Ausbeute gewinnen [2]).

4. In den Fällen, in denen Säuren mit Diazoniumion in Wasser schwer lösliche Salze [3]) bilden, können diese natürlich am besten durch einfache *Fällungsreaktionen* im trocknen Zustand gewonnen werden.

## 3. Diazotierung, bei der nicht direkt salpetrige Säure zur Verwendung kommt.

Es ist zur Einführung der Diazoniumgruppe nicht immer nötig, die salpetrige Säure zu verwenden, wie sie aus Arsentrioxyd und Salpetersäure oder aus Metallnitriten gebildet wird.

**a)** So findet, wie im Limprichtschen Laboratorium [4]) beobachtet wurde, bei verschiedenen Toluidinsulfosäuren durch Lösen in *rauchender Salpetersäure* unter gleichzeitiger Nitrierung des Benzolkernes Diazotierung statt.

**Diazotierung von Metanilsäure mit rauchender Salpetersäure** [5]). Trägt man z. B. Metanilsäure bei — 5° in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,51 ein, erwärmt bis eben Gasentwicklung stattfindet, kühlt dann wieder stark und gießt vorsichtig in eine Mischung von 7 Teilen Alkohol und 3 Teilen Äther, so scheidet sich 3-Nitrodiazobenzol-5-Sulfosäure aus.

$HSO_3$, $NH_2$ → $NO_2$, $-SO_2$, $N-O$, $\vdots$ N

**Bei diesen Reaktionen hat sich die Gesetzmäßigkeit** [6]) **herausgestellt,** daß **1,3**-Aminosulfosäure, wie das Beispiel der Metanilsäure zeigt, ohne Abspaltung der Sulfogruppe die Diazogruppe aufnehmen, während **1,2**- und **1,4**-Aminosulfosäuren unter Abspaltung der Sulfogruppe nitrierte Nitramine neben Diazoniumsalzen bilden. Z. B. entsteht unter der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf o-Toluidin-5-sulfosäure das 3,5-Dinitro-2-nitramidotoluol und zugleich 3,5-Dinitrotoluol-2-Diazoniumnitrat. Die Bildung des Diazoniumsalzes neben dem Nitramin wird jedenfalls durch gleichzeitig entstehende salpetrige Säure verursacht, welche die Nitramine glatt in Diazoverbindungen überführt.

$CH_3$, $NH_2$, $HSO_3$ $\xrightarrow{HNO_3}$ $CH_3$, $NH\cdot NO_2$, $NO_2$, $NO_2$ $\xrightarrow{HNO_2}$ $CH_3$, $N-NO_3$, $\vdots$ N, $NO_2$, $NO_2$

**b)** Auch *Stickoxyd* [7]) (aus Kupfer und Salpetersäure), *Nitrosylschwefelsäure*

---

[1]) Vgl. S. 825. [2]) F. D. Chattaway, Soc. 93, 958 (1908).
[3]) Vgl. S. 826, Eigenschaften der Diazoniumsalze.
[4]) Limpricht, B. 7, 452 (1874). [5]) Zincke, A. 339, 232 (1905).
[6]) Zincke, A. 339, 203. [7]) Ladenburg, B. 8, 1212 (1875).

und *Nitrosylchlorid* [1]), *Nitrosylbromid* [2]), sind statt der salpetrigen Säure verwendet worden.

**c)** Die Diazoniumsalze, die bei der Einwirkung von *Zinkstaub und Salzsäure auf Anilinnitratlösungen* gebildet werden [3]), verdanken ihre Entstehung dem naszierenden Wasserstoff, der die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert.

$$C_6H_5NH_2 \cdot HNO_3 + Zn + 3\,HCl = C_6H_5N_2Cl + ZnCl_2 + 3\,H_2O.$$

**d)** Auch bei *Zusatz von Mineralsäuren zu den Nitriten* aromatischer Amine entstehen Diazoniumsalze [4]).

**4. Diazotierung, bei der nicht primäre Amine als Ausgangsmaterial dienen.**

Mit Ausnahme der Gewinnung fester Diazoniumsalze aus aromatischen Hydrazinen und Halogenen (vgl. S. 817) dienten bei den bis jetzt beschriebenen Methoden als Ausgangsmaterial lediglich primäre Amine. Eine große Zahl von Fällen ist jedoch bekannt, wo dies zur Gewinnung von Diazoniumsalzen nicht nötig ist.

**a)** Gießt man z. B. die kalte wäßrige Lösung von *schwefelsaurem Phenylhydrazin* allmählich und unter stetem Umrühren zu gelbem, mit Wasser aufgeschwemmtem Quecksilberoxyd [5]), und zwar so, daß letzteres stets im Überschuß vorhanden ist, so erhält man nach dem Abfiltrieren des gleichzeitig entstandenen Diazobenzolimids [6]) eine kräftige Lösung von Benzoldiazoniumsulfat.

**b)** Im Anschluß an diese Beobachtungen wurde auch gefunden, daß Quecksilberacetat [7]) und Brom [8]) Phenylhydrazinsalze in Diazoniumsalze überzuführen vermögen, besonders gilt dies jedoch von überschüssiger salpetriger Säure, die bei der Einwirkung auf salzsaures Phenylhydrazin in 80 %iger Ausbeute Benzoldiazoniumchlorid ergibt [9]).

**c)** In quantitativer Ausbeute kann man endlich alle aromatischen Hydrazine in Diazoniumsalze durch die Einwirkung von Chlor oder Brom in der Kälte verwandeln [10]).

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot N\cdot H \\ | \\ H\cdot N\cdot H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot N\cdot Cl \\ | \\ H\cdot N\cdot Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\cdot N\cdot Cl \\ \vdots \\ N \end{matrix}$$

**d)** Auch aus *Thionylphenylhydrazon* bildet sich unter dem Einfluß von Säurechloriden wie Thionylchlorid, Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid Benzoldiazoniumchlorid.

$$\underset{\text{Thionylphenylhydrazon}}{C_6H_5\cdot NH\cdot N:SO} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3\cdot CO\cdot Cl} = C_6H_5N_2Cl + CH_3\cdot COOH + S$$ [11])

**e)** Leitet man in eine verdünnte Lösung von *Nitrosophenylhydrazin* in trocknem Äther salpetrigsaure Gase ein, nachdem sie eine Röhre mit festem Kaliumnitrit, um mitgerissener Salpetersäure zurückzuhalten, passiert haben [12]), so scheidet sich Benzoldiazoniumnitrat aus [13]).

[1]) Papst und Girard, D.R.P. 6034 (1878); B. 12, 365 (1879); Bl. [2] 30, 531 (1878).
[2]) Koninck, B. 2, 122 (1875). [3]) Möhlau, D.R.P. 25146 (1883); B. 16, 3080 (1883).
[4]) Wallach, A. 353, 322 (1907).
[5]) E. Fischer, A. 190, 99 (1878); vgl. auch in vorhergehendem Werke S. 115.
[6]) Vgl. S. 863. [7]) Bamberger, B. 32, 1809 (1899).
[8]) Michaelis, B. 26, 2190 (1893). [9]) Altschul, J. pr. [2] 54, 496 (1896).
[10]) Chattaway, Soc. 93, 852 (1908); vgl. Darstellung fester Diazoniumsalze auf S. 817.
[11]) Michaelis und Rühl, A. 270, 119 (1892).
[12]) Vgl. S. 816. [13]) Rügheimer, B. 33, 1718 (1900).

$$\overset{NO}{\dot{}}\;C_6H_5 \cdot N \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot \overset{N}{\overset{\cdots}{N}} \cdot NO_3$$

Das gleiche Salz entsteht, wenn eine Lösung von *Nitrosobenzol* in Chloroform mit Stickoxyd behandelt wird, in ca. 60 %iger Ausbeute [1]).

$$C_6H_5 \cdot NO + 2\,NO = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3.$$

Nitrosophenol liefert beim Behandeln in ätherischer Lösung mit salpetrigsauren Dämpfen das entsprechende Diazoniumsalz [2])

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot NO + 3\,HNO_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{N}{\underset{\cdots}{N}} \cdot NO_3 + HNO_3 + H_2O$$

und die „Anilidodiazoniumsalze", z. B. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NO_3$, gewinnt man nach einer von O. Fischer und Hepp [3]) eingeführten Reaktion aus Nitrosodiphenylamin $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$ und überschüssiger salpetriger Säure weit besser als durch das gewöhnliche Diazotieren von Aminodiphenylamin $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

**Darstellung von p-Anilidobenzoldiazoniumnitrat** [4]). 1 Teil Nitrosodiphenylamin wird in 100 Teilen Schwefelsäure (1 : 5) suspendiert und bei 0° mit konzentrierter Natriumnitritlösung versetzt, bis alles gelöst ist, wozu ca. 3 Mol. Salz nötig sind. Hierauf wird die überschüssige salpetrige Säure durch einen Luftstrom verdrängt, wobei sich das Diazoniumsulfat in schönen Nadeln abscheidet, die durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Wasser bei ca. 80° ganz rein in ca. 90 %iger Ausbeute erhalten werden.

**f)** Bei der Einwirkung „gasförmiger salpetriger Säure" [5]) auf *Quecksilberdiphenyl* entsteht Benzoldiazoniumnitrat.

$$Hg(C_6H_5)_2 + 2\,N_2O_3 = Hg \cdot C_6H_5 \cdot NO_3 + C_6H_5 \cdot \underset{N}{\underset{\cdots}{N}} \cdot NO_3 \text{ [6])}.$$

Bei Verwendung von Quecksilberditoluyl wird p-Toluodiazoniumnitrat erhalten [7]).

**g)** Endlich werden manche *Azofarbstoffe* durch rote rauchende Salpetersäure unter gleichzeitiger Nitrierung und Oxydierung derart in ihre Bestandteile zerlegt, daß einerseits Diazoniumnitrate und andererseits das Nitroderivat der angekuppelten Komponente entsteht [8]).

## 5. Spezielle Diazotierungsverfahren.

### a) Bei schwerlöslichen Körpern.

Bei manchen Aminen stehen der glatten Diazotierung Hindernisse im Wege, die durch Anwendung spezieller Diazotierungsverfahren beseitigt werden müssen. So versagt die Diazoreaktion häufig dann, wenn die aus einem ungelösten Amidokörper entstehende diazotierte Verbindung ebenfalls wieder unlöslich ist. Durch Anwenden eines *Überschusses von salpetriger Säure bei künstlich erhöhtem Druck* ist es z. B. bei Sulfanilsäure-Azonaphtylamin und verwandten Substanzen gelungen, dieser Schwierigkeit Herr zu werden [9]).

---

[1]) Bamberger, B. 30, 512 (1897); vgl. 2. Bd. S. 725 ff. dieses Werkes.
[2]) Jaeger, B. 8, 894 (1875). [3]) Vgl. Massuo Jkuta, A. 243, 282 (1888).
[4]) Hantzsch, B. 35, 894 (1902). [5]) Vgl. S. 816.
[6]) Bamberger, B. 30, 509 (1897). [7]) Kunz, B. 31, 1528 (1898).
[8]) O. Schmitt, B. 38, 3201, 4022 (1905); vgl. auch S. 880.
[9]) Seidler, D.R.P. 143450; Frdl. VII, 359.

### b) Bei aromatischen Aminen mit mehreren negativen Substituenten.

Besonderen Widerstand gegen die Diazotierung zeigen aromatische Amine, deren Benzolkern mehrere negative Gruppen enthält, wie das 1,3,5-Trinitroanilin [1]) und das Pentabromanilin [2]), in denen also der basische Charakter der Amino erheblich zurückgedrängt und demgemäß die hydrolytische Dissoziationsfähigkeit ihrer Salze gesteigert ist. In ähnlichen Fällen hat jedoch die Anwendung *konzentriertester Salzsäure, Bromwasserstoffsäure* oder noch besser *reinen Schwefelsäurehydrates* als Lösungsmittel und kräftiges Rühren Erfolg gehabt [3]).

**Diazotierung von 1,3,5,4-Dibromnitroanilin.** 25 g 1,3,5,4-Dibromnitroanilin (Formel: Benzolring mit Br, Br, $NO_2$, $NH_2$) werden unter Kühlung in 75 g Schwefelsäurehydrat gelöst und unter Einhaltung der Temperatur unter — 5° die Lösung von 15 g Natriumnitrit in 40 g Schwefelsäurehydrat, die gleichfalls bei ca. — 10° hergestellt ist, langsam tropfenweise unter kräftigem Umrühren eingetragen.

O. N. Witt [4]) verwendet in derartigen Fällen, z. B. beim 2,6-Dichlor-p-nitroanilin (Formel: Benzolring mit $NH_2$, Cl, Cl, $NO_2$), in welchem Körper die zur Amidogruppe orthoständigen Chloratome die Basizität derart herabsetzen, daß er selbst in nur mäßig verdünnten Säuren völlig unlöslich geworden ist, *hochkonzentrierte Salpetersäure* als Lösungsmittel und gleichzeitig als Quelle der zur Diazotierung erforderlichen salpetrigen Säure. Er setzt nämlich das unter dem Namen „Kaliummetabisulfit" im Handel vorkommende *Kaliumpyrosulfit* $K_2S_2O_5$ zu, das nach folgender Gleichung die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert,

$$K_2S_2O_5 + 2\,HNO_3 = K_2S_2O_7 + 2\,HNO_2$$

und die Diazotierung in 82,7 %iger Ausbeute bewirkt [5]). Auch das **Dinitranilin** läßt sich in dieser Art in bequemer und quantitativer Weise **diazotieren.**

Zur **Ausführung der Reaktion** vermengt man die zu diazotierenden Basen mit der erforderlichen Menge des Pyrosulfits und fügt das Gemisch unter Kühlen portionsweise zu der zwei- bis dreifachen Menge hochkonzentrierter Salpetersäure hinzu.

### c) Bei Aminonaphtolsulfosäuren.

Bei der Diazotierung von 2,1- und 1,2-Aminonaphtolsulfosäuren besteht eine besondere Schwierigkeit darin, daß die salpetrige Säure oxydierend unter Bildung von Naphtochinonen wirkt [6]).

Die Technik hat, um den Übelstand zu beseitigen, zur Bereitung von Diazosalzen der Naphtole verschiedene Auswege gefunden. So gelangt man bei

[1]) V. Meyer und Stüber, A. 165, 187 (1873).
[2]) Hantzsch, B. 33, 520 (1900).
[3]) Claus und Wallbaum, J. pr. [2] 56, 48 (1897); Claus und Beysen, A. 266, 224 (1891).
[4]) O. N. Witt, B. 42, 2953 (1909).
[5]) Max Thielsch, Dissertation, Berlin 1909.
[6]) Grandmougin und Michel, B. 25, 982 (1892); Böniger, B. 27, 24 (1894).

*Gegenwart von Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Phtalsäure*[1]) oder durch Diazotieren bei Abwesenheit von Mineralsäuren und unter Zusatz verhältnismäßig geringer Mengen von *Kupfer- oder Eisen- oder Zinksalzen* zum Ziele[2]). Vgl. auch 2. Bd. 303 f.

Dagegen lassen sich Aminophenole[3]) bequem nach der üblichen Methode diazotieren, auch das 2,3-Aminonaphtol[4]) und in schlechter Ausbeute 2,1,4-Aminonaphtolsulfosäure[5]).

### d) Bei Diaminen.

Wie leicht einzusehen, führt die Anwesenheit von zwei oder mehr Aminogruppen beim Diazotieren leicht zu Komplikationen. Die Bildung von Gemischen und das Auftreten von sekundären Reaktionen ist wahrscheinlich. Tatsächlich ist es z. B. beim *Ortho*-Toluylendiamin[6]) und beim *Ortho*-Phenylendiamin[7]) nicht gelungen, die Tetrazoverbindung (so nennt man die vollständig diazotierten Diaminoderivate) zu gewinnen, da durch innere Kondensationen der zuerst gebildeten Diazoniumverbindung lediglich sofort ein Azimidoderivat entsteht.

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{cases} N \begin{cases} C_2H_5 \\ H \end{cases} \\ NH_2 \end{cases} \longrightarrow CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{cases} N \begin{cases} C_2H_5 \\ H \end{cases} \\ N_2Cl \end{cases} \longrightarrow CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{cases} N(C_2H_5) \\ N \end{cases} \!\!> N$$

Ähnliches gilt von den Naphtylendiaminen, welche die Aminogruppe in Ortho- oder Peristellung haben[8]).

Das *Meta*-Phenylendiamin ergibt bei der gewöhnlichen Diazotierung mit Natriumnitrit infolge sekundärer Kondensation hauptsächlich den bekannten Azofarbstoff „Bismarckbraun“[9]), und ähnliche sekundäre Reaktionen finden beim m-1,2,4-Toluylendiamin und Chlor-m-phenylendiamin statt. Durch Arbeiten in stark salzsaurer Lösung gelingt jedoch auch hier die Tetrazotierung in befriedigender Weise[10]).

**Diazotierung von m-Phenylendiamin.** 80 ccm rauchende Salzsäure werden mit der fünffachen Menge Eis verdünnt, mit einer Kältemischung stark abgekühlt und mit einer Lösung von 15 g Natriumnitrit in kaltem Wasser versetzt, so daß eine stark salzsaure Lösung von salpetriger Säure erhalten wird. In diese Lösung wird dann eine kalte Lösung von 9 g salzsaurem m-Phenylendiamin, die noch mit 1 ccm starker Salzsäure versetzt ist, unter Umrühren rasch eingegossen.

Ein ähnliches Verfahren schlägt auch bei m-Toluylendiamin ein[11]). Ohne Schwierigkeit lassen sich jedoch Ortho-para-Diamidophenol-o-Karbonsäure

[1]) D.R.P. 155083; Frdl. VII, 405.

[2]) D.R.P. 171024, 172446; Frdl. VIII, 640 u. 646; D.R.P. 175593; Frdl. VIII, 649; vgl. auch S. 304.

[3]) Schmidt, B. 1, 67 (1868); Hantzsch und Davidson, B. 29, 1522 (1896).

[4]) E. P. 28107 (1897).

[5]) Reverdin und de la Harpe, B. 26, 1283 (1893).

[6]) Nölting und Abt, B. 20, 2999 (1887). [7]) Ladenburg, B. 9, 221 (1876).

[8]) A. de Aguiar, B. 7, 315 (1874); P. Friedländer und v. Zakrzewsky, B. 27, 765 (1894).

[9]) R. Möhlau u. L. Meyer, B. 30, 2203 (1897); B. 31, 188 (1898); vgl. auch S. 873.

[10]) Täuber und Walden, B. 30, 2901 (1897); Epstein, D.R.P. 103660; Frdl. V, 634; Hantzsch und Borghaus, B. 30, 93 (1897).

[11]) D.R.P. 103685; Frdl. V, 634.

COOH-C$_6$H$_2$(OH)(NH$_2$)(NH$_2$) und Ortho-para-Diamidophenol-ortho-sulfosäure [1] $HSO_3$-C$_6$H$_2$(OH)(NH$_2$)(NH$_2$)

und Ortho-para-Diamidophenol C$_6$H$_3$(OH)(NH$_2$)(NH$_2$) diazotieren.

*Para*-Phenylendiamin gibt bei der Diazotierung nach der gewöhnlichen Natriumnitritmethode ein Gemisch der Diazonium- und Tetrazoniumverbindung [2]. Um diesen Übelstand zu vermeiden, geht man in der Farbstofftechnik, bei der die Diazoverbindungen des p-Phenylendiamins eine große Rolle spielen, vom p-Nitroanilin I. oder p-Amidoacetanilid II. aus. Diese Amine können in der üblichen Weise diazotiert werden. Kuppelt man nun diese Monodiazoniumsalze mit einer beliebigen Komponente und reduziert man nachher die Nitrogruppe durch Natriumsulfidlösung bez. spaltet die Acetylgruppe durch Erhitzen mit Natronlauge ab, so kann jetzt auch die freie zweite Aminogruppe wie gewöhnlich diazotiert werden.

I: $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \longrightarrow N{:}{:}{:}N{\cdot}Cl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \longrightarrow Ar{\cdot}N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \longrightarrow Ar{\cdot}N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \longrightarrow Ar{\cdot}N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot N{\cdot}Cl{:}{:}{:}N$

II: $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot H{\cdot}N{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \longrightarrow N{:}{:}{:}N{\cdot}Cl \cdot C_6H_4 \cdot H{\cdot}N{\cdot}COCH_3 \longrightarrow Ar{\cdot}N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot H{\cdot}N{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \longrightarrow Ar{\cdot}N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \longrightarrow Ar{\cdot}N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot N{\cdot}Cl{:}{:}{:}N$

Aus 1,4,6-p-Diamidobenzoësäure erhielt Grieß [3]) lediglich die Monodiazoniumverbindung und bei o-Nitrophenylendiamin C$_6$H$_3$(NH$_2$)(NO$_2$)(NH$_2$) wird selbst durch Anwendung überschüssiger salpetriger Säure nur eine Aminogruppe diazotiert [4].

Diese Tatsache findet jedenfalls ihre Erklärung in der Wirkung der zur Amidogruppe orthoständigen Nitrogruppe, welche die Basizität des Diamins derart verändert, daß es selbst mit überschüssiger wäßriger Salzsäure nur das einsäurige Salz $NO_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2 \cdot HCl$ bildet [5].

---

[1]) D.R.P. 128619; Frdl. VI, 916.
[2]) Grieß, B. 17, 608 (1884); Nietzki, B. 17, 1352 (1884).
[3]) Grieß, l. c. [4]) Bülow, B. 29, 2285 (1896).
[5]) Vgl. S. 821 und O. N. Witt, B. 42, 2953 (1909); Thielsch, Diss., Berlin 1909.

Am glattesten verläuft diese **einseitige Diazotierung,** ohne daß auch die geringste Spur der Tetrazoverbindung entsteht, wenn man das Chlorhydrat in einem Überschuß verdünnter Essigsäure löst und bei 5—10° 20%ige Nitritlösung in reichlicher Menge hinzufügt.

Kuppelt man das auf diese Weise entstandene Diazoniumsalz, so läßt sich jetzt die *Aminogruppe der resultierenden Azoverbindung ganz leicht diazotieren*[1].

### e) Einseitige Diazotierung von Diaminen.

Das Gegenteil des eben geschilderten Falles, daß nämlich *bei Diazotierung eines Diamins beide Amidogruppen gleichzeitig angegriffen werden*, so daß lediglich eine Tetrazoverbindung entsteht und das Monodiazoniumsalz unerhältlich ist, finden wir beim Benzidin:

$$NH_2\cdot C_6H_4-C_6H_4\cdot NH_2 \longrightarrow Cl\cdot N(\vdots N)\cdot C_6H_4-C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot Cl$$

Benzidin — p-Diphenyl-tetrazoniumchlorid

Um eine einseitige Diazotierung durchzuführen, d. h. nur eine Amidogruppe gegen die Diazoniumgruppe auszutauschen, setzt man in wäßriger Lösung äquimolekulare Mengen von p-Diphenyl-tetrazoniumchlorid und Benzidinchlorhydrat um.

**Darstellung von p-Amino-diphenyl-diazoniumchlorid**[2]. 250 g Benzidin werden in 3½ l Wasser und 470 g 22%iger Salzsäure gelöst, die Lösung unter Umrühren erkalten gelassen und unter kräftigem Rühren weitere 470 g Salzsäure hinzugefügt. Hierbei wird das salzsaure Benzidin größtenteils in fein kristallinischem Zustande ausgeschieden. Man kühlt nun die ganze Mischung durch hineingeworfene Eisstücke gut ab und diazotiert das Benzidin, indem man unter beständigem Rühren eine Lösung von 200 g 94%igem Natriumnitrit in 1 l Wasser langsam zufließen läßt. Die so gewonnene Lösung von Diphenyltetrazoniumchlorid vereint man mit einer Lösung von 250 g Benzidin in 3½ l Wasser und 500 g 22%iger Salzsäure. Die Lösung von salzsaurem Benzidin darf nur so weit (auf etwa 30°) abgekühlt sein, daß noch keine Ausscheidung des Salzes erfolgt. Die vereinigten Lösungen läßt man bei einer Temperatur von 10—20° unter zeitweiligem Umrühren zwei bis drei Tage stehen.

Die einseitige Diazotierung von m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin ist bis jetzt nicht gelungen. Es existiert jedoch ein **Verfahren zur Darstellung von monodiazotierten m-Diamidosulfosäuren,** das darin besteht, daß man die Diaminosäure stets mit der für die halbe Diazotierung notwendigen Menge freier salpetriger Säure zusammenkommen läßt.

**Halbe Diazotierung von Toluylendiaminosulfosäure.** Zu dem Zweck mischt man z. B. die Lösung von 20,2 kg Toluylendiaminosulfosäure (2 : 6 : 4) und 5,5 kg wäßriger Soda mit 6,9 kg Natriumnitrit (ca. 1 Mol.), kühlt auf 0—5° ab und läßt sie unter die Oberfläche einer auf 0° gekühlten Mischung von 50 kg Salzsäure (20 Bé) und 200 l Wasser einlaufen. Die Amidodiazoverbindung scheidet sich in braungelben Kriställchen ab[3].

## B. Eigenschaften der Diazoniumsalze.

1. Die Diazoniumsalze sind meist kristallinische, farblose Körper, die sich an der Luft leicht bräunen und durchaus *salzartigen Charakter* haben[4]. Sie besitzen in wäßriger Lösung einen den Alkali- und Ammoniumsalzen ähn-

[1]) Bülow, B. 29, 2285 (1896). [2]) Täuber, B. 27, 2627 (1894).
[3]) D.R.P. 152879; C. 1904, II, 271. [4]) Goldschmidt, B. 23, 3221 (1890).

lichen Dissoziationsgrad [1]), der in Alkohol das entsprechend geringere Maß zeigt. Dieser Tatsache, die in der Fünfwertigkeit des Stickstoffs ihre Ursache hat, trägt das Wort Diazonium (in Analogie zu Ammonium) Rechnung. Die Verbindungen, welche die Diazo- [2]), Azo- [3]) oder ähnliche Gruppen enthalten, zeigen ein von den Diazoniumsalzen durchaus verschiedenen Charakter, und man nimmt in ihnen Dreiwertigkeit des Stickstoffs an.

2. Das Phenyldiazonium zeigt alle Eigenschaften der quarternären Ammoniumionen und entspricht also nicht dem positiven Phenylammonium $C_6H_5 \cdot \overset{\cdots}{N} \cdot H_3$ (Anilinium), sondern dem stark positiven Phenyltrimethylammonium $C_6H_5 \cdot \overset{\cdots}{N} \cdot (CH_3)_3$ [4]). Entsprechend der stark basischen Natur des Diazoniumions zeigen seine normalen Salze, wie das Nitrat und das Chlorid neutrale Reaktion [5]), doch existieren auch stark sauer reagierende saure Salze wie das Sulfat $C_6H_5N \cdot HSO_4$ über $\overset{\cdots}{N}$ und übersaure Salze wie z. B.: $[Cl \cdot C_6H_4N \cdot Cl]_3 \cdot HCl$ [6]), $(Br_3C_6H_2N \cdot Cl) \cdot HCl + 4H_2O$ (jeweils über $\overset{\cdots}{N}$) und $C_6H_5N \cdot F \cdot HF$ [7]) (über $\overset{\cdots}{N}$), während das Karbonat rotes Lackmus bläut.

Den Ammoniumsalzen entspricht auch das Vorkommen komplexer Salze des Diazoniums mit Goldchlorid $(ArN_2)AuCl_3$, Platinchlorid $ArN_2(PtCl_6)$, von Quecksilberdoppelsalzen $(ArN_2)HgCl_3$ und Diazoniumsilberzyaniden [8]).

3. Die Diazoniumhaloide nehmen mit Leichtigkeit noch zwei Halogenatome auf, mit denen sie den Trihaloiden der quaternären Ammoniumreihe analoge **Perhaloide** bilden, die gut kristallisieren und leicht in fester Form erhältlich sind und daher oft zur Charakterisierung der Diazoniumsalze Verwendung finden [9]).

Bis auf ein Trichlorid, (denn das Trichlorid vom Dinitro-nitramido-xyloldiazonium ist noch nicht in analysenreinem Zustand erhalten worden) [10]), sind sämtliche zehn möglichen Kombinationen bekannt [11]).

| | | |
|---|---|---|
| $[ArN_2Cl_3?]$ | $ArN_2Br_3$ | $ArN_2J_3$ |
| $ArN_2Cl_2Br$ | $ArN_2Br_2Cl$ | $ArN_2J_2Cl$ |
| $ArN_2Cl_2J$ | $ArN_2Br_2J$ | $ArN_2J_2Br$ |
| | $ArN_2ClBrJ$ | |

Isomerie etwa von $(ArN_2Cl \ldots Br_2)$ mit $(ArN_2Br \ldots BrCl)$ besteht nicht

Die Perbromide reagieren ähnlich wie Benzoldiazoniumbromid plus freies Brom [12]). So ist das Diazobenzolperbromid imstande, Aceton und Acetophenon

[1]) Hantzsch, B. 28, 1737 (1895).
[2]) Vgl. S. 843. [3]) Vgl. S. 868.
[4]) Hantzch und Davidsohn, B. 31, 1613 (1898); Bredig, Ph. Ch. 13, 289 (1894).
[5]) Bamberger zitiert S. 19, Hantzsch, Die Diazoverbindungen (1902).
[6]) B. Hirsch, B. 30, 1148 (1897); Hantzsch, B. 30, 1154 (1897).
[7]) Hantzsch und Vock, B. 36, 2059 (1903).
[8]) Hantzsch und Danziger, B. 30, 2529 (1897).
[9]) Vgl. S. 827. [10]) Zincke, A. 339, 206 (1905).
[11]) Hantzsch, B. 28, 2754 (1895).
[12]) Dimroth, B. 40, 2386 (1907); P. Grieß, A. 137, 50 (1866).

unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff und von Benzoldiazoniumbromid zu bromieren.

$$C_6H_5N_2Br_3 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Br + HBr$$
$$C_6H_5N_2Br_3 + CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br + CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_5 + HBr.$$

Auch führt es Zimtsäure, Zimtsäureäthylester und Phenylpropiolsäureester in die entsprechenden Dibromadditionsprodukte über [1]).

**Darstellung von Diazobenzolperbromid** [2]). 5 g Anilin, gemischt mit 15 g konzentrierter Salzsäure und 30 g zerstoßenem Eis, werden mit einer abgekühlten Lösung von 5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser plus 2 Tropfen Salzsäure diazotiert und dazu unter Turbinieren und Außenkühlung die Lösung von 14,85 g Brom in 8,9 g Bromkalium in 17,8 ccm Wasser hinzugegeben. Das kristallinische Perbromid wird mit Wasser und mit kleinen Mengen absolutem Alkohol und dann mit Äther abgespült. Ausbeute 99,3 % der Theorie.

Auch durch die Einwirkung von Brom auf Phenylhydrazin in Eisessig läßt sich das Perbromid bequem in 94 %iger Ausbeute darstellen [3]).

4. Die meisten Diazoniumsalze sind in Wasser leicht löslich, die Chlorhydrate am leichtesten, die Nitrate ein wenig schwerer und noch etwas schwieriger die Sulfate. Es existieren aber auch einige in Wasser schwer lösliche Salze, die durch einfache Fällungsreaktionen aus den Salzlösungen gewonnen werden können.

So scheidet Natriumpikrat aus einer wäßrigen Lösung vom Benzoldiazoniumnitrat Benzoldiazoniumpikrat [4]) aus, und auf ähnliche Weise wurden die Diazoniumpikrate vom p-Aminobenzanilid [5]), von Diazophenylindol und von Diazomethylindol [6]) isoliert. Das gleiche gilt für die schwer löslichen Diazoniumthiosulfate, -wolframate, -ferrizyanide [7]) und Chromate [8]). Das Perchlorat $C_6H_5N_2 \cdot ClO_4$ fällt als weißes kristallinisches Pulver beim Vermischen von einer 10 %igen Benzoldiazoniumchloridlösung mit verdünnter (4:100) Perchlorsäurelösung aus [9]).

In Alkohol sind die Diazoniumsalze meist schwer löslich, etwas in Chloroform; in Phenol, Essigsäure und Ameisensäure sind sie häufig leicht löslich, unlöslich jedoch in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

5. Die Wärmeentwicklung, welche beim gewöhnlichen Diazotierungsprozeß zu verzeichnen ist, wird durch die Bildung von Wasser und anorganischem Salz veranlaßt. Die Bildung der Diazoniumsalze selber findet unter Wärmeaufnahme statt. Sie sind endothermische Verbindungen. Dem entspricht ihre große **Explosivität,** auf die nicht oft genug aufmerksam gemacht werden kann. Die trocknen Diazoniumsalze sind sehr tückische Substanzen, und die Literatur verzeichnet eine Menge von Mitteilungen über plötzliche Explosionen dieser Verbindungen [10]). Feucht sind sie ungefährlich,

---

[1]) Bülow und Schmachtenberg, B. 41, 2607 (1908); vgl. auch S. 818.
[2]) Bülow und Schmachtenberg, B. 41, 2609 (1908).
[3]) F. D. Chattaway, Soc. 95, 862 (1909).
[4]) v. Baeyer und Jäger, B. 8, 894 (1875).
[5]) Morgan und Wooton, Proc. Chem. Soc. 22, 23 (1906).
[6]) Castellana und d'Angelo, R. A. L. 14 (II) 145 (1905).
[7]) Hepburn, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 17, 279 (1901).
[8]) Meldola und Eynon, Soc. 87, 4 (1905).
[9]) Vorländer, B. 39, 2714 (1906).
[10]) Bamberger, Über eine Explosion. Zur Warnung. B. 28, 538 (1895); Knoevenagel, B. 28, 2048 (1895); Hantzsch, B. 30, 2342 (1897); Wichelhaus, Mahnung zur Vorsicht bei Benutzung von Diazobenzolsulfosäure, B. 34, 11 (1901).

nur das Perchlorat explodiert auch in nassem Zustande beim Reiben und Stoßen auf Stein und Eisen [1]).

6. Diazoniumhaloide, die sich leicht in Eisessig und Phenol lösen, bilden bisweilen feste **Additionsprodukte** [2]), z. B.

$$Ar \cdot N_2 \cdot Cl + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} \text{ und } Ar \cdot N_2 \cdot Cl + 2\,\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5 \cdot OH}.$$

Auch mit $\alpha$-naphtalinsulfosaurem Natron, naphtalindisulfosaurem Natron und mit nitrobenzolsulfosaurem Natron [3]) gehen sie feste additionelle Verbindungen ein.

## C. Erkennung.

1. Für die Erkennung von Diazoniumsalzen, wenn sie in festem Zustande vorliegen, kommt zuerst die Explosivität in Betracht. Für einige ist der Explosionspunkt bestimmt, wie für m- und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (118° und 85°) und für Benzoldiazoniumnitrat (90°). Sehr charakteristisch ist das Auftreten von Phenolgeruch und Stickstoffentwicklung beim Kochen mit Wasser [4]).

2. Zur Identifizierung der in Lösung befindlichen Salze bedient man sich der auf S. 825 und 826 angegebenen Salze und Doppelverbindungen [5]). Auch das Per- bromid eignet sich in vielen Fällen vorzüglich zur Isolierung und Identifizierung [6]).

Zu diesem Zweck versetzt man die Lösung des Diazoniumsalzes mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure oder Kali- oder Natriumbromid. Das Perbromid scheidet sich meist sogleich kristallinisch ab.

3. Selbstverständlich bietet die Bildung von Farbstoff beim Versetzen der alkalischen Lösung eines Phenols oder deren Sulfosäure oder einer schwach alkalischen, neutralen (oder schwach essigsauren Lösung) eines Amins oder dessen Sulfosäuren mit der Diazoniumsalzlösung ein vorzügliches Mittel zu deren Identifizierung oder zum Nachweis geringer Mengen.

Man gießt z. B. die Salzlösung in eine sodaalkalische Lösung von $\alpha$-Naphtol-3,6-Disulfosäure (das R-Salz der Technik) und fällt den gebildeten Farbstoff durch Kochsalz.

## D. Quantitative Bestimmung.

1. Die eben erwähnte Vereinigung von Diazoniumsalzen mit einem Paarling zu einem Farbstoff erfolgt meistens so vollständig, daß sich in vielen Fällen analytische Bestimmungsmethoden darauf gründen lassen. Man [7]) läßt z. B. die zu untersuchende Diazoniumsalzlösung in eine bestimmte Menge, z. B. 10 ccm $^1/_{10}$ normale R-Salzlösung fließen und titriert mit $^1/_{10}$ normalem Toluoldiazoniumchlorid, das kurz vor der Titration durch

---

[1]) D. Vorländer, B. 39, 2715 (1906).
[2]) Hantzsch, B. 31. 2053 (1891).
[3]) D.R.P. 94280; Frdl. 4, 680; D.R.P. 88449.
[4]) Vgl. S. 832 und z. B. E. Fischer, A. 190, 99 (1877).
[5]) Z. B. A. 270, 117 (1892). [6]) Z. B. A. 339, 223 (1905).
[7]) Altschul, J. pr. [2] 54, 502 (1896).

Andererseits dienen Diazolösungen von bekanntem Gehalt, wie die von diazotierter Sulfanilsäure, P. Ehrlich, Z. f. klinische Medizin 5, 285 (1885), p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid, Azophorrot PN. (Höchster Farbwerke) und Nitrazol C (Cassella) zu Titrationen von Phenol. Zur Einstellung der Diazolösungen verwendet man das leicht zu reinigende $\beta$-Naphtol, [Schwalbe, B. 38, 3072 (1905)], dessen Reinheit durch Bestimmung des Schmelzpunktes (112°) bequem kontrolliert werden kann.

Mischen gleicher Volumina $^1/_5$ normaler Toluidinsalz- und $^1/_5$ normaler Nitritlösung hergestellt wird, die nicht verbrauchte R-Salzmenge zurück. Die Titration ist beendet, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrierpapier weder mit einem Tropfen Diazoniumchlorid noch mit R-Salzlösung eine rote Zone gibt.

**Titrierung einer p-Nitrobenzol-diazoniumchloridlösung mit β-Naphtol**[1]. In einem Dreilitergefäß (am besten „Stutzen") werden 1,44 g sublimiertes β-Naphtol[2]) mit 2 ccm konzentrierter Natronlauge von 30—35 % Gehalt versetzt, 10—20 ccm warmes Wasser hinzugefügt und bis zur völligen Lösung umgerührt. Nunmehr wird mit warmem (ca. 25—30°) Wasser auf 2—2$^1/_2$ l verdünnt, mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion auf Lackmus angesäuert und ca. 50 g kristallisiertes Natriumacetat dazugegeben. Bei diesem Verdünnungsgrad fällt das β-Naphtol aus der sauren Lösung nicht mehr aus. Aus einer Bürette läßt man dann die zu titrierende Diazolösung unter tüchtigem Umrühren zufließen. Der in Wasser total unlösliche Farbstoff fällt fast augenblicklich — eine Wirkung des Salzzusatzes — aus.

Nähert man sich mit dem Zusatz der Diazolösung dem mutmaßlichen Ende der Kupplung, so beginnt man mit Tüpfelproben. Ein Tropfen der Farbstoffbrühe wird auf Filtrierpapier gebracht und der farblose Auslaufrand mit Diazolösung betupft. Tritt noch momentane Rotfärbung ein, so ist weiterer Zusatz von Diazolösung in Menge von 0,5 ccm nötig. Ist aber die Rotfärbung undeutlich oder gar verschwunden, so filtriert man eine Probe (3—4 ccm) der Farbstoffbrühe ab, teilt das Filtrat in zwei gleiche Teile, fügt zu einer 1 Tropfen Diazolösung, zur zweiten 1 Tropfen β-Naphtollösung. Auf weißer Unterlage kann man mit aller Schärfe sogar bei künstlicher Beleuchtung die Rot- oder Rosafärbung beobachten.

Man macht etwa vier bis sechs derartige Proben. Wird das Filtrat auch durch β-Naphtol rot, so ist das Ende der Reaktion erreicht, das angewandte β-Naphtol ist völlig verbraucht, und die richtige Zahl von Kubikzentimetern Diazolösung liegt zwischen den zwei zuletzt gemachten Ablesungen. Man kann 0,1 ccm Diazolösung noch deutlich wahrnehmen.

2. Besonders häufig wird ferner die „typische Diazospaltung", die unter der völligen Elimination des Diazostickstoffes verläuft, zur quantitativen Bestimmung von Diazoniumsalzen verwendet[3]. Die genau abgewogene Menge der Verbindung wird zu dem Zweck in einem Kölbchen mit Wasser oder besser mit Schwefelsäure[4]) vom Vol.-Gewicht 1,306 (15°) erwärmt und das entweichende Gas in einem Lungeschen Nitrometer[5]) aufgefangen.

Hierbei ist die Tension der zur Zersetzung benutzten Schwefelsäure nach Regnault mit 9,4 mm in Rechnung zu bringen.

Bei sehr beständigen Substanzen versagt jedoch die Methode. Man mischt dann in einem Kölbchen die zu untersuchende Verbindung mit Glasperlen und zersetzt sie durch langsames Erhitzen im Ölbad auf 150—160°, wobei der Stickstoff ruhig entweicht[6]).

## E. Ersatz der Diazoniumgruppe. (Vgl. 2. Bd. 238 f.)

**Die außerordentliche Bedeutung der folgenden Reaktionen liegt in der Möglichkeit, von den aromatischen Aminen zu den verschiedensten anderen Benzolderivaten zu gelangen; vgl. Einleitung S. 813.**

### 1. Durch Wasserstoff. $C_6H_5 \cdot \underset{X}{N} : N \rightarrow C_6H_6$.

1. Der Ersatz der Diazoniumgruppe durch Wasserstoff, d. i. die Bildung eines Kohlenwasserstoffes aus einem Diazoniumsalz, hat sich in manchen Fällen durch typische Reduktionsmittel bewirken lassen. (Vgl. auch 2. Bd. 238 ff.)

[1]) Schwalbe, B. 38, 3072 (1905). [2]) Merck-Darmstadt liefert ein absolut reines Präparat. [3]) A. Hantzsch, B. 33, 2517 (1900).
[4]) Pechmann u. Frobenius, B. 27, 706 (1894). [5]) Bamberger, B. 27, 2598 (1894).
[6]) Tröger und Ewers, J. pr. [2] 62, 372 (1900); O. Schmidt, B. 39, 614 (1906).

**Darstellung von Benzol aus Benzoldiazoniumchlorid durch alkalische Zinnchlorürlösung**[1]. Die Diazoniumchloridlösung aus 4,6 g Anilin wird unter dauernd guter Kühlung in 40 g 25%iger Natronlauge in einen 1/2 l-Kolben gegossen[2]. Dann versetzt man portionenweise mit der alkalischen Lösung von 20 g Zinnchlorür, erhitzt am absteigenden Kühler und fängt das mit wenig Wasser zuerst übergehende Benzol auf. Ausbeute 3—4 g.

In derselben Weise erhält man auch durch Diazotierung aus $\alpha$-Naphtylamin direkt Naphtalin, aus Sulfanilsäure Benzolsulfosäure usw. Bei diesem Verfahren wird das zunächst gebildete Alkalidiazotat durch das Zinnoxydulnatron zu Hydrazin reduziert und dieses setzt sich nach folgender Gleichung mit dem noch vorhandenen Diazotat unter Bildung von Benzol um.

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + C_6H_5N:N \cdot OH = 2\,C_6H_6 + 2\,N_2 + H_2O$$ [3].

Die Tatsache, daß sich die Diazoniumsalze leicht zu Hydrazinen[4] reduzieren lassen und diese durch Oxydationsmittel leicht in Kohlenwasserstoffe übergehen, ist sehr häufig zur Darstellung der letzteren verwendet worden (vgl. Stoermer, Oxydation, S. 113).

Als **Reduktionsmittel** kommen neben dem Zinnoxydulnatron, Zinnchlorür[5], Natriumhydrosulfit[6] u. a. in Betracht, als **Oxydationsmittel** Fehlingsche Lösung[4], Kupfersulfat und Eisenchlorid[7], Wasserstoffsuperoxyd[8] u. a.

Durch die Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf z. B. p-Toluoldiazoniumchlorid kann in 67%iger Ausbeute Toluol gewonnen werden[9].

Ein seltenerer Fall des Ersatzes einer Diazogruppe durch Wasserstoff ist beim Diazoäthylgallat beobachtet worden, das beim Erhitzen im Einschlußrohr mit Wasser auf 220° allen Stickstoff unter Bildung von Gallussäureäthylester abgibt[10].

2. Die klassische Methode für den Ersatz der Diazoniumgruppe durch Wasserstoff besteht jedoch in der Einwirkung von Alkoholen[11] auf Diazoniumsalze, bei der unter gewissen Bedingungen in glatter Weise die entsprechenden Kohlenwasserstoffe entstehen.

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\overset{\vdots}{N}}{N} \cdot HSO_4 + C_2H_5OH = NO_2 \cdot C_6H_5 + N_2 + H_2SO_4 + \underset{\text{Acetaldehyd}}{C_2H_4O}.$$

Der Alkohol wirkt also durch seinen Übergang in Aldehyd als Reduktionsmittel.

So gelangten E. u. O. Fischer[12] vom Paraleukanilin $CH \cdot (C_6H_4 \cdot NH_2)_3$, das sie in starker Schwefelsäure mit gasförmiger salpetriger Säure diazotiert

---

[1]) P. Friedländer, B. 22, 587 (1889); Henle, Organisches Praktikum 1909.
[2]) Dabei bildet sich zunächst Natriumdiazotat $C_6H_5N:N \cdot ONa$; vgl. S. 845.
[3]) Eibner, B. 36, 813 (1903); Hantzsch und Vock, B. 36, 2065 (1903).
[4]) E. Fischer, A. 190, 67, 145 (1878).
[5]) l. c. und Effront und Merz, B. 17, 2341 (1884); Culmann und Gasiorowsky, J. pr. (2) 40, 97 (1889).
[6]) Eug. Grandmougin, B. 40, 422, 858 (1907).
[7]) v. Baeyer vgl. Haller, B. 18, 90, 92 (1885); Zincke, B. 18, 786 (1885); Gallinek und v. Richter, B. 18, 3177 [1885]; Strache und Kitt, M. 13, 316 (1892).
[8]) Wurster, B. 20, 2633 (1887).
[9]) J. Mai, B. 35, 162 (1902).
[10]) F. B. Power und F. Schedden, Proceed. Chem. Soc. 17, 242 (1901); C. 1902, I, 194.
[11]) Grieß, A. 137, 69 (1866).
[12]) E. u. O. Fischer, A. 194, 270 (1878).

hatten, durch portionenweises Eintragen der Lösung in siedenden Alkohol zum Triphenylmethan $CH \cdot (C_6H_5)_3$.

**Darstellung von m-Nitrotoluol aus diazotiertem Toluidin**[1]. Man löst Nitrotoluidin in 3 Teilen Alkohol und versetzt allmählich mit 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure; nach dem Erkalten läßt man, unbekümmert darum, ob ein Teil des Nitrotoluidins sich als Sulfat wieder abgeschieden hat, tropfenweise eine möglichst gesättigte Lösung von Natriumnitrit (etwas mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. Nitrotoluidin) unter häufigem Schütteln zufließen, erhitzt darauf zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung aufhört, destilliert dann den Alkohol ab, treibt das Nitrotoluol mit Wasserdampf über, trocknet es mit Chlorkalzium und rektifiziert es.

Interessant ist die Tatsache, daß die aus dem Aminodiphenylxanthen dargestellte Diazoniumverbindung durch Behandeln mit siedendem Alkohol nur ein höchst unreines Produkt liefert, daß aber das Diphenylxanthen sich in sehr guter Ausbeute bildet,

$$\begin{matrix} H_5C_5 \diagdown & & \diagup C_6H_4N \cdot HSO_4 \\ & C & \quad\ddot{N} \\ C_6H_4 \langle & & \rangle C_6H_4 \\ & O & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \diagdown & & \diagup C_6H_5 \\ & C & \\ C_6H_4 \langle & & \rangle C_6H_4 \\ & O & \end{matrix}$$

Diphenylxanthen

wenn man das Diazoniumsalz in wenig Alkohol löst und Kupferoxydul einträgt[2].

Wie im folgenden Abschnitte ausführlich besprochen wird, verläuft eigentlich die normale Umsetzung zwischen Alkoholen und Diazoniumsalzen unter Bildung von Phenoläthern. Es hat sich aber gezeigt, daß dieser Prozeß zugunsten der Kohlenwasserstoffbildung in vielen Fällen durch Zugabe von Natriumhydroxyd, Kaliumkarbonat, Natriumäthylat, Natriummethylat oder Zinkstaub zurückgedrängt werden kann[3].

So gibt das Tetrazoniumchlorid von m-Ditolyl bei der Zersetzung mit Methylalkohol als einziges Produkt Dimethoxy-m-ditolyl $C_{14}H_{12}(OCH_3)_2$. Bei der Einwirkung von dem höhermolekularen Äthylalkohol[4] findet sowohl die „Alkoxyl-" wie die „Wasserstoffreaktion" statt, und es werden in annähernd gleichen Mengen Diäthoxy-m-ditolyl und m-Ditolyl gebildet. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Tetrazoniumsalz bei Gegenwart von Natriummethylat, Natronlauge und besonders von Zinkstaub entsteht jedoch *lediglich* und in vorzüglicher Ausbeute (75 %) das m-Ditolyl[5].

## 2. Durch Alkoxyl (Aryloxyl). $C_6H_5 \cdot \overset{N}{\vdots}{N} \cdot Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot OAl$.

Wie durch eine Reihe von Untersuchungen von Remsen[6] und seinen Schülern und von Hantzsch[7] festgestellt worden ist, verläuft die normale Umsetzung der Diazoniumsalze mit Alkoholen nach folgender Gleichung:

$$ArN \vdots N \cdot X + C_2H_5 \cdot OH = \underset{\text{Phenoläther}}{ArO \cdot C_2H_5} + N_2 + HX \quad (I.).$$

---

[1] Meyer und Jacobson, Organ. Chemie II, 1, 159 (1902).

[2] Ullmann und Engi, B. 37, 2373 (1904).

[3] Beeson, Am. 16, 235 (1894); Griffin, ibid. 19, 163 (1897); Moale, ibid. 20, 298 (1898).

[4] Vgl. S. 831.

[5] J. C. H. Winston, Soc. 85, 169 (1904); C. 1904, I, 809.

[6] J. Remsen, B. 18, 65 (1885); Ira Remsen und Palmer, Am. 8, 243 (1886); F. K. Cameron, Am. 9, 387 (1887); 15, 235 (1894); 20, 39 (1898).

[7] Hantzsch u. Jochem, B. 34, 3337 (1901); Hantsch u. Vock, B. 36, 2061 (1903).

Mit zunehmendem Molekulargewicht des reagierenden Alkohols und mit zunehmender Zahl der in den Benzolrest eingeführten Halogenatome bez. von negativen Gruppen verschieben sich jedoch die Verhältnisse zugunsten der Gleichung, die Gegenstand des vorhergehenden Abschnittes war:

$$ArN \vdots NX + C_2H_5 \cdot OH = \underset{\text{Kohlenwasserstoff}}{ArH} + C_2H_4O + N_2 + HX \quad (II.).$$

So z. B. ergeben die Diazoniumsalze von m-Chlor- und m-Bromanilin nur die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, wenn sie mit Äthylalkohol erhitzt werden (II.). Als Hauptprodukt entstehen jedoch die Halogenanisole, z. B. $Cl \cdot C_6H_5 \cdot OCH_3$, wenn Methylalkohol Verwendung findet (I.). Erhitzt man p-Chlor- und p-Bromdiazoniumsulfat mit Methylalkohol, so bilden sich lediglich die Äther (I.), während mit Äthylalkohol keine Spur der Äther gefunden werden kann (II.)[1].

Mit normalem und Iso-Propylalkohol gibt Benzoldiazoniumchlorid Phenylpropyläther, mit dem höhermolekularen Gärungsamylalkohol entstehen Amylphenyläther und Benzol, mit Benzylalkohol nur wenig Benzyläther, dafür aber eine große Menge von Benzaldehyd, ein Zeichen, daß die Reaktion hauptsächlich im Sinne der Gleichung II verlaufen ist. Auch das Glyzerin $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ wirkt wie Propylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ unter Ätherbildung[2].

Zu der Erscheinung, daß die Anwesenheit negativer Gruppen im Benzolkern wie $NO_2$, Cl, Br, COOH die Entstehung von Kohlenwasserstoffen befördert, ist zu bemerken, daß der Einfluß des Radikals in dieser Richtung am größten in der Ortho- und am geringsten in der Parastellung ist.

So gibt z. B. o-Benzoësäurediazoniumchlorid lediglich Benzoësäure, während die Meta- und Paraverbindungen bloß die Alkyloxykörper[3]) liefern. o- und m-Chlorbenzoldiazoniumnitrat liefern beim Kochen mit Äthylalkohol bloß Chlorbenzol, während unter gleichen Bedingungen das Paraderivat p-Chlorphenetol $Cl \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, wenn auch nur in geringen Mengen, ergibt[4]).

In der Naphtalinreihe bildet sich unter dem Einfluß von Äthylalkohol aus den Diazoniumsalzen von 1,2-, 2,1- und 1,4-Nitronaphtylamin der Kohlenwasserstoff, aus $\alpha$- und $\beta$-Naphtyldiazoniumsulfat hingegen $\alpha$- oder $\beta$-Äthoxynaphtalin[5]).

Wie Hirsch[6]) gefunden hat, wird aus der wäßrigen Lösung eines Diazoniumsalzes durch Phenol die gesamte Menge der Diazoverbindung extrahiert. In der Kälte ist die Lösung verhältnismäßig sehr beständig, beim Erwärmen entstehen jedoch unter Stickstoffentwicklung Diphenyläther[7]). Aus Brenzkatechin und Benzoldiazoniumchlorid bildet sich der o-Oxydiphenyläther[8]).

$$C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH + N_2 + HCl.$$

[1]) Cameron, Am. 20, 229 (1898). [2]) Hantzsch und Vock, l. c.
[3]) Grieß, B. 21, 978 (1888); Remsen und Orndorff, Am. 9, 387 (1887).
[4]) Cameron, Am. 20, 229 (1898).
[5]) Orndorff und Kortright, Am. 13, 153 (1891); Orndorff und Cauffmann, Am. 14, 45 (1892).
[6]) Hirsch, B. 23, 3705 (1890); 25, 1973 (1892).
[7]) Hofmeister, A. 159, 191 (1871).
[8]) J. F. Norris, Macintire und Corse, Am. 29, 120 (1903).

Durch eine Reihe von Untersuchungen ist auch festgestellt worden, daß die Ausbeuten an Alkyloxyderivaten beim Erwärmen der Diazoverbindungen mit Methyl- und Äthylalkohol durch Erhöhung des Druckes gesteigert werden können[1]).

### 3. Durch Hydroxyl. $C_6H_5 \cdot \overset{\overset{N}{\vdots}}{N} \cdot Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot OH$.

a) Der Ersatz der Diazoniumgruppe durch Hydroxyl findet statt, wenn ein Diazoniumsalz mit Wasser erwärmt wird[2]).

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot Cl + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl.$$

**Darstellung von Diphenol aus diazotiertem Benzidin**[3]). 50 g Benzidin werden in 60 ccm Salzsäure und 1 l Wasser gelöst, die Lösung auf 5 l verdünnt und mit 200 g Schwefelsäure versetzt. Bei allmählicher Zugabe von 37 g Natriumnitrit, gelöst in der fünffachen Menge Wasser, löst sich das ausgeschiedene Benzidinsulfat auf; die klare Flüssigkeit wird durch eingeleiteten Dampf zum Sieden gebracht und nach 20 Minuten ist die Zersetzung des Diazoniumsalzes vollständig. (Man erkennt dies daran, daß die Lösung mit einer alkalischen Lösung von R-Salz[4]) oder $\beta$-Naphtol keine Färbung mehr gibt.) Wird die siedende Lösung heiß filtriert, so kristallisiert reines Diphenol aus. Ausbeute 40—42 g.

b) Kocht man das Nitrat einer Diazoniumverbindung mit Wasser, so findet außer der Hydroxylierung gleichzeitig eine Nitrierung des Benzolkerns statt[5]).

**Darstellung von m-Nitroparakresol 1:3:4 $C_6H_3(CH_3) \cdot (NO_2) \cdot (OH)$**[6]). 375 g Toluidin (1 Mol.) werden mit 1900 g Wasser und 465 g 52%iger Salpetersäure (1 Mol.) übergossen, in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten noch 465 g Salpetersäure (1 Mol.) hinzugefügt. Der hierbei ausgeschiedene Kristallbrei wird unter 0° abgekühlt und eine Lösung von 243 g Natriumnitrit (1 Mol.) in 500 g Wasser so allmählich zugesetzt, daß die Temperatur nicht über + 10° steigt. Dann überläßt man die Lösung noch zwei Stunden sich selbst. Da bei der mit gleichzeitiger Nitrierung verbundenen Zersetzung des Salzes die Reaktion leicht sehr heftig wird, kocht man zuerst nur einen kleinen Teil der oben beschriebenen Lösung in einem geräumigen mit Rückflußkühlung versehenen Kolben, bis die Reaktion zu Ende ist und tropft dann nach und nach mittels Tropftrichters den Rest hinzu. Durch Destillation mit Wasserdampf trennt man das Mononitrokresol von dem gleichzeitig gebildeten schwerflüchtigen Dinitrokresol. Ausbeute 78% der Theorie.

c) Auch die Schwefelsäure kann beim Ersatz der Diazoniumgruppe durch Hydroxyl als Lösungsmittel eine aktive Rolle spielen; denn löst man z. B. Benzoldiazoniumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure, so treten außer der Hydroxylgruppe auch zwei Sulfogruppen in den Benzolkern unter Bildung von Phenoldisulfosäure[7]).

d) Läßt man Eisessig auf Diazoniumsalze einwirken, so entstehen acetylierte Phenole[8]), aus denen durch Hydrolyse leicht die Phenole gewonnen werden können.

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot N \cdot NO_3 + CH_3 \cdot COOH = C_6H_5O \cdot COCH_3 + N_2 + HNO_3.$$

---

1) Shober, Am. 15, 379 (1893); Metcalf, Am. 15, 301; Beeson, Am. 16, 235 (1894); Shober und Kiefer, Am. 17, 454 (1895); Chamberlain, Am. 19, 531 (1897).
2) Grieß, A. 137, 67 (1866). 3) Hirsch, B. 22, 335 (1889). 4) Vgl. S. 827.
5) Grieß, A. 137, 46 (1866); Nölting und Wild, B. 18, 1338 (1885).
6) R. Brosch u. G. Freyß, B. 24, 1960 (1891). 7) Grieß, A. 137, 69f. (1866).
8) Remsen und Orndorff, B. 21, R. 889 (1888); vgl. Wallach, A. 235, 234 (1886); Hantzsch, B. 33, 2536 (1900).

e) Der häufig zu beobachtende Einfluß, den negative Radikale ($NO_2$, OH, Cl, Br, J) im Benzolkern auf die zu diazotierenden Ammoniumgruppen und auf die Diazoniumgruppen selbst auszuüben vermögen [1], äußert sich auch darin, daß manche in dieser Art substituierte Diazoniumsalze beim Kochen mit Wasser keine Spur von Phenolbildung zeigen [2].

Verwendet man aber eine Schwefelsäure vom Siedepunkt 150° als Kochflüssigkeit, so wird — wahrscheinlich lediglich durch die Erhöhung des Siedepunktes, nicht durch die chemische Wirkung der Säure — z. B. aus Di-ortho-bromdiazoniumsulfat das Di-ortho-bromphenol gewonnen [3].

$$HSO_4 \cdot N{:}N\cdot C_6H_3Br_2 \longrightarrow OH\cdot C_6H_3Br_2$$

Da aber die starke Schwefelsäure stabilisierend auf die Diazoniumgruppe wirkt, muß diese Methode häufig versagen [4].

Das von der Firma Kalle & Co. [5] für die Gewinnung von Guiakol aus dem Diazoniumsalz von Orthoanisidin

$$C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot N_2Cl \rightarrow C_6H_4 \cdot (OCH_3) \cdot (OH)$$

angewandte Verfahren eignet sich jedoch in diesen Fällen vorzüglich zur Erzwingung der Phenolspaltung. Man läßt dabei die Diazoniumsalzlösung in ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Natriumsulfat, das auf 135—145° erhitzt ist, eintropfen und treibt das Zersetzungsprodukt mit Wasserdampf über.

**Darstellung von Guajokol.** 62 kg o-Anisidin werden in das Gemisch von 400 kg Eiswasser und 140 kg Schwefelsäure von 50% eingetragen und mit der Lösung von 34,5 kg Nitrit in 100 l Wasser diazotiert. Die Diazolösung läßt man nun zutropfen zu dem in einem Abtreiber befindlichen, auf 135—145° erhitzten Gemisch von 300 l Wasser, 550 kg konzentrierter Schwefelsäure und 400 kg entwässertem Glaubersalz. Man sorgt durch äußere Wärmezufuhr, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht unter 135° sinkt, wobei das Zersetzungsprodukt der Diazolösung von dem Wasserdampf mitgerissen wird. Man erhält in der Vorlage das Guajokol teils abgeschieden, teils in Lösnng. Man versetzt das Destillat mit Salz, nimmt das nun ganz abgeschiedene Produkt mit Äther auf, trocknet ihn und destilliert nach dem Verjagen das Guajokol.

Cain ist es nach dieser Methode gelungen, als erster s-Tribromphenol und Trichlorphenol und andere Phenole aus den entsprechenden Diazoniumsalzen zu gewinnen [6].

Ein zweiter sehr wesentlicher Vorteil, den das patentierte Verfahren der Firma Kalle & Co. besitzt, ist der, daß das gebildete Phenol sogleich der Einwirkung der noch nicht zersetzten Diazoniumsalzlösung entzogen wird. Geschieht dies nämlich nicht, so finden, wie leicht einzusehen, Kondensationen zwischen den beiden Körpern zu Azofarbstoffen [7] statt.

---

[1] Vgl. auch S. 821, 823, 831.

[2] Wroblewsky, B. 7, 1061 (1874); A. 168, 158, 190 (1873); Silberstein, J. pr. 27, 98 (1883); Möhlau und Oehmichen, J. pr. 24, 482 (1880); Hantzsch, B. 28, 685 (1895); B. 33, 2517 (1900); vgl. dazu Cain, Soc. 89, 19 (1906).

[3] Heinichen, A. 253, 281 (1889).

[4] Orton, Soc. 87, 99 (1905).

[5] D.R.P. 95339; Frdl. 4, 124.

[6] Cain und Norman, C. 1905, II, 618; Cain, Soc. 89, 19 (1906).

[7] Vgl. S. 875.

f) Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß viele Diazoniumsalze, die nur äußerst schwierig durch Wasser oder Säuren zersetzt werden, wie z. B. 2,4,6-Tribromdiazoniumchlorid, rasch und vollständig durch die chemische Wirkung des Lichtes in die entsprechenden Phenole übergehen [1]).

g) Die Schwierigkeit, aus manchen Phenoldiazoniumsalzen und deren Äthern die Phenole zu gewinnen, kann noch durch ein anderes Verfahren beseitigt werden, das darin besteht, daß man das Salz durch kochende Kupfersulfatlösung zersetzt [2]), z. B.

**Darstellung von Hydrochinon aus p-Aminophenol.** 216 g p-Aminophenol werden diazotiert, und die Lösung in 1 l kochendes Wasser, das 1 kg Kupfersulfat enthält, eingegossen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Hydrochinon mit Äther extrahiert.

h) Wenn man in der gewöhnlichen Weise beim Nitro-ortho-toluidin die Umwandlung in Nitro-ortho-kresol versucht,

$$CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NO_2 \longrightarrow CH_3 \cdot C_6H_3(N \cdot Cl \vdots N) \cdot NO_2 \longrightarrow CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot NO_2$$

d. h. unter Eiskühlung das Nitrotoluidinsalz diazotiert und dann durch langsames Anwärmen die Diazoverbindung zersetzt, so bildet sich in gleicher oder sogar in überwiegender Menge Nitroindazol.

$$NO_2 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \cdot CH_3 \\ N_2 \cdot Cl \end{matrix} \longrightarrow NO_2 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} CH \\ N \end{matrix} > NH$$

Diese innere Kondensation wird leicht verhindert, wenn das Diazoniumsalz im Moment seines Entstehens sofort zersetzt wird, was durch Zugabe von Natriumnitritlösung zu einer kochenden salzsauren Lösung des Amins geschieht [3]).

## 4. Ersatz der Diazoniumgruppe (Amidogruppe) durch Halogene.

$$C_6H_5 \cdot \underset{X}{N} \vdots N \longrightarrow C_6H_5Hal.$$

### a) Durch Chlor.

1. Beim Erhitzen von Benzoldiazoniumchlorid mit überschüssiger Salzsäure in wäßriger Lösung entsteht mehr als 50% Chlorbenzol [4]), beim Behandeln von salzsaurem p-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_3Cl$ mit rauchender Salzsäure und salpetriger Säure bildet sich p-Chlortoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ [5]), und o-Toluoldiazoniumchlorid gibt mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure o-Chlortoluol [4]).

Auch die schwefelsauren Benzoësäure-diazoniumsalze setzen sich in gleicher Weise beim Kochen mit Salzsäure um

$$COOH \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\overset{N}{\vdots}}{N} \cdot HSO_4 + HCl = COOH \cdot C_6H_4 \cdot Cl + N_2 + H_2SO_4 \text{ }^{6})$$

---

[1]) Andersen, Photographische Korrespondenz 1895; Orton, Coates und Burdett, Soc. 91, 35 (1907).
[2]) D.R.P. 167211 (1904); Frdl. 8, 128.
[3]) Witt, Nölting und Grandmougin, B. 23, 3635 (1890).
[4]) Gasiorowski und Wayß, B. 18, 337, 1936 (1885).
[5]) Hübner u. Mejert, B. 6, 794 (1873).
[6]) P. Grieß, B. 18, 960 (1885).

und $\alpha$-Anthrachinon-diazoniumsalze ergeben die entsprechenden Halogenanthrachinone unter ähnlichen Bedingungen [1]).

2. Viel glatter vollzieht sich jedoch in der Regel der Austausch der Diazoniumgruppe gegen Chlor unter dem Einfluß von Kupferverbindungen. Diese vereinigen sich mit den Diazoverbindungen zu Doppelsalzen, die leicht nach folgender Gleichung zerfallen *(Sandmeyersche Reaktion)* [2]).

$$2\,C_6H_5N_2Cl \cdot 2\,CuCl\,^{3)} = C_6H_5Cl + N_2 + 2\,CuCl.$$

**Man verfährt in der Weise,** daß man die frisch bereitete Diazoniumsalzlösung zu einer kochenden 10 % Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure fließen läßt. Das entstandene Chlorprodukt treibt man mit Wasserdampf in eine Vorlage.

Es empfiehlt sich nicht, eine Nitritlösung zu einem Gemisch des Amins und Kupfersalzes fließen zu lassen, da sich dann leicht das zuerst entstehende Diazoniumsalz vor der Bildung der Kupferchlorürverbindung nach folgender Gleichung unter Phenolbildung zersetzen kann.

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot Cl + H_2O = C_6H_5 \cdot OH + N_2 + HCl.$$

Das Kochen bei der Reaktion ist nötig, weil die Zersetzung der Kupferchlorürverbindung nur oberhalb einer bestimmten Temperatur im gewünschten Sinne verläuft.

Die Zersetzungstemperatur differiert bei den verschiedenen Verbindungen. Bleibt man unter diesen Temperaturen, so geschieht die Stickstoffabspaltung zu langsam und bleibt unvollständig, weil ein Teil des Kupferdoppelsalzes in folgender Weise reduziert wird.

$$2\,C_6H_5N_2Cl + 2\,CuCl = C_6H_5 \cdot N \vdots N \cdot C_6H_5 + N_2 + 2\,CuCl_2\,^{4)}.$$

***Darstellung von Kupferchlorürlösung*** [5]). *250 Teile Kupfersulfat + 5 $H_2O$, 120 Teile Kochsalz und 500 Teile Wasser werden zum Sieden erhitzt, dann 1000 Teile konzentrierte Salzsäure und 130 Teile Kupfer in Form von kleinen Spänen oder Stücken zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Stopfen bis zur Entfärbung erhitzt. Die vom übrigen Kupfer und vom Bodensatz in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte gewogene Flasche abgezogene Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis alles zusammen 2036 Teile ausmacht. Die Lösung enthält dann ca. 10 %iges Kupferchlorür. Sie hält sich in einer verschlossenen Flasche sehr lange, besonders, wenn man die Luft durch Kohlensäure verdrängt.*

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei der Sandmeyerschen Reaktion die Menge des Kupferchlorürs auf $^1/_{21}$ und $^1/_{28}$ Mol. auf 1 Mol. Amin beschränkt werden kann, ohne die Ausbeute an Chlorbenzol resp. m-Chlornitrobenzol wesentlich zu beeinträchtigen [6]).

Da Kupferchlorid durch unterphosphorige Säure [7]) zu Kupferchlorür reduziert wird, kann man auch eine mit Salzsäure und Natriumhypophosphit versetzte Kupfersulfatlösung beim Ersatz der Diazoniumgruppe durch Chlor verwenden [8]).

---

[1]) D.R.P. 131538; Frdl. 6, 311.

[2]) Sandmeyer, B. 17, 1633, 2650 (1884); 18, 1492 (1885); 23, 1880 (1890).

[3]) Sandmeyer, B. 17, 1634 (1884); Lellmann und Remy, B. 19, 810 (1886); Hantzsch, B. 33. 2544 (1900). [4]) Erdmann, A. 272, 144 (1892).

[5]) S. Feitler, J. pr. 4, 68 (1871) und Zeitschrift f. physik. Chemie 4, 68 (1889); vgl. aber auch Erdmann, l. c.

[6]) E. Votoček, Listy chemike 20, 1, Ch. Z. Rep. 20, 70 (1896); J. Walter, J. pr. 53, 427 (1896). [7]) A. Cavazzi, G. 16, 167 (1886).

[8]) Angeli, G. 21, 2, 258 (1891); B. 24, Ref. 952 (1891).

Verwendet man statt der Kupferchlorürlösung **Kupferpulver,** so findet die Eliminierung der Diazoniumgruppe schon in der Kälte und zuweilen in noch besserer Ausbeute als bei der eben beschriebenen Methode statt (Gattermannsche Reaktion)[1]). Über die **Darstellung von Kupferpulver** vgl. 2. Bd. 338.

**Darstellung von o-Chlortoluol aus o-Toluidin.** 36 g o-Toluidin werden mit 225 g Salzsäure, 150 g Wasser und 23 g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird allmählich unter Turbinieren mit 40 g des feuchten Pulvers versetzt. Nach etwa einer halben Stunde ist die unter lebhafter Stickstoffentwicklung verlaufende Reaktion beendet. Nun gießt man die am Boden befindliche ölige Schicht von der wäßrigen ab und unterwirft erstere der Destillation mit Wasserdampf. Aus dem Destillat gewinnt man durch bloßes Abheben oder Ätherextraktion das gewünschte Produkt. Die Ausbeute beträgt 66,3 % der Theorie gegen 31,5 % nach Sandmeyers Methode.

Ohne die Güte der Ausbeute zu schädigen, kann man auch das unter dem Namen *„Kupferbronze“* [2]) im Handel vorkommende fein verteilte reine Kupfer zur Gattermannschen Reaktion verwenden.

Es existiert auch eine elektrolytische Modefikation der beschriebenen Verfahren [3]).

## b) Durch Brom.

1. Ähnlich wie die aromatischen Diazoniumchloride mit Salzsäure Chlorbenzole ergeben, liefern die Diazoniumbromide mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure Brombenzole [4]).

2. Auch die Sandmeyersche Reaktion findet für die Bromverbindungen Anwendung, wenn man das Kupferchlorür durch Kupferbromür ersetzt, das heißt statt Natriumchlorid Natriumbromid und statt Salzsäure Schwefelsäure verwendet [5]).

3. Das gleiche gilt von der Gattermannschen Reaktion.

**Darstellung von Brombenzol**[6]). Man diazotiert 31 g Anilin in einer Mischung von 130 g konzentrierter Schwefelsäure, die man durch Hineinwerfen von Eisstückchen abkühlt, mittels einer wäßrigen Lösung von 23 g Natriumnitrit. Zu der klaren Lösung fügt man 120 g Bromkalium und dann allmählich 40 g Kupferpulver hinzu. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man 22 g fast reines Brombenzol.

4. Unterwirft man die Platindoppelverbindung des Benzoldiazoniumbromids, nachdem man sie mit der zehnfachen Menge Soda gemischt hat, der trocknen Destillation, so erhält man nach folgender Gleichung Brombenzol.

$$C_6H_5N_2Br, PtBr_2 = C_6H_5Br + Pt + N_2 + Br_2.$$

Das dabei entstehende ölige Destillat erweist sich nach nochmaliger Destillation als Brombenzol [7]).

5. Auch das Diazobenzolperbromid [8]) ergibt in ähnlicher Weise

---

[1]) Gattermann, B. 23, 1218 (1890).

[2]) F. Ullmann, B. 29, 1878 (1896). Sie wird in der Technik in großem Maßstab auf mechanischem Wege hergestellt. Vor dem Gebrauch ist es zweckmäßig, sie mit Ligroïn oder Äther von einer Spur anhaftenden Öles zu befreien.

[3]) Z. El. Ch. 5, 485 (1899); Votoček und Sebor, Sitzb. böhm. Ges. d. Wissensch. Prag 1901.

[4]) Gasiorowsky und Wayß, B. 18, 337, 1936 (1885); Losanitsch, B. 18, 39 (1885); Grieß, B. 18, 960 (1885); vgl. auch Hübner, A. 222, 184 (1884); Lellmann und Grothmann, B. 17, 2724 (1884).

[5]) T. Sandmeyer, B. 17, 2652 (1884). [6]) S. Gattermann, B. 23, 1222 (1890).

[7]) P. Grieß, A. 137, 89 (1866). In analoger Weise ist auch das Chlorderivat erhältlich. [8]) Grieß, A. 137, 90 (1866).

aus einer Retorte destilliert sogleich fast völlig reines Brombenzol; besser ist es jedoch, das Perbromid durch Kochen mit Alkohol zu zersetzen [1]):

$$C_6H_5N_2Br_3 + C_2H_5OH = C_6H_5Br + N_2 + 2\,HBr + CH_3COH.$$

Nach beendeter Gasentwicklung kann man das Brombenzol durch Wasserzusatz abscheiden und durch Destillation reinigen.

### c) Durch Jod.

Der Ersatz der Diazoniumgruppe durch Jod gelingt besonders leicht.

1. Versetzt man Jodwasserstoffsäure mit einer wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumsulfat, so findet lebhaftes Aufbrausen, „wie wenn man Soda mit Salzsäure zersetzt“, und Bildung eines schweren Öles statt, aus dem nach dem Waschen mit Kalilauge, Trocknen über Kalziumchlorid und mehrmaliger Destillation reines Jodbenzol gewonnen wird [2]).

**Gewöhnlich verfährt man in der Weise,** daß etwas mehr als die berechnete Menge Kalium- oder Natriumjodid in die Lösung des Diazoniumchlorids oder -sulfates allmählich eingetragen wird. Man vervollständigt die Reaktion durch mäßiges Erwärmen und äthert den entstandenen Jodkörper aus oder bläst ihn mittels Dampf ab. Die Reinigung geschieht in der oben angeführten Weise.

2. Natürlich kann auch hier die Sandmeyersche oder die Gattermannsche Reaktion (S. 235 u. 236) Anwendung finden, wenn man statt der Salzsäure Schwefelsäure und statt Kochsalz Jodkali oder Jodnatrium verwendet.

So wurde in der p-Aminophenylarsinsäure die Amidogruppe durch Jod vermittels der Sandmeyerschen Reaktion ersetzt [3]), und in folgender Weise nach der Gattermannschen Methode aus Anilin in 70%iger Ausbeute Jodbenzol erhalten [4]).

**Darstellung von Jodbenzol aus diazotiertem Anilin.** 31 g Anilin werden in 200 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Wasser gelöst und in der üblichen Weise unter Kühlung mit Eisstückchen mittels 23 g Natriumnitrit diazotiert. Zu der klaren Lösung fügt man eine Lösung von 126 g Jodkali in Wasser und dann allmählich 40 g von dem feuchten Kupferpulver hinzu.

### d) Durch Fluor.

1. Durch Erhitzen von schwefelsauren Benzoësäurediazoniumsalzen mit drei bis fünf Teilen Flußsäure gelangte Grieß zu den entsprechenden Fluorbenzoësäuren [5]).

α- und β-Fluornaphtalin

F und F

wurden in folgender Weise durch Ersatz der Diazoniumgruppe durch Fluor gewonnen [6]).

**Darstellung von α- und β-Fluornaphtalin aus diazotiertem α- und β-Naphtylamin.** α- oder β-Naphtylamin wird in einer Platinschale in starker Flußsäure unter Erwärmen gelöst und dieser Lösung etwas mehr als die berechnete Menge in wenig Wasser

[1]) Saunders, Am. 13, 486 (1891); vgl. auch S. 825.
[2]) P. Grieß, A. 137, 76 (1866); vgl. auch Losanitsch, B. 18, 40 (1885).
[3]) Mameli u. Patta, C. 1909, I, 1091. [4]) Gattermann, B. 23, 1222 (1890).
[5]) Grieß, B. 18, 961 (1885). [6]) Ekbom und Manzelius, B. 22, 1846 (1889).

gelöstes Kaliumnitrit zugefügt. Nachdem die unter starker Gasentwicklung und Bildung teerartiger Produkte verlaufende Reaktion beendet ist, neutralisiert man mit Natriumkarbonat, behandelt — um die Naphtole[1]) zu entfernen — mit Natronlauge und treibt die Fluoride mit Wasserdampf über.

2. Die gebräuchliche Methode, Fluoride der Benzolreihe darzustellen, nimmt jedoch ihren Weg über die Diazoamidoverbindungen[2]), die in einfachster Weise aus den Diazoniumsalzen hergestellt werden.

**Darstellung von Fluorbenzol aus Benzoldiazopiperidid**[3]). Vermischt man eine wäßrige Lösung von Benzoldiazoniumchlorid mit Piperidin, so fällt die etwa der Theorie entsprechende Menge an Benzoldiazopiperidin $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N \cdot C_5H_{10}$ aus.

Etwa 10 g der lufttrockenen zerriebenen Verbindung übergießt man nun in einem nicht zu dünnwandigen Rundkolben mit 20—30 ccm der käuflichen konzentrierten Flußsäure und erwärmt gelinde, falls die Reaktion nicht nach kurzer Zeit von selbst beginnt.

$$C_6H_5N : N \cdot N \cdot C_5H_{10} + HF = C_6H_5F + N_2 + C_5H_{10} \cdot NH \cdot HF.$$

Mittels eines von einer Kältemischung umgebenen stark wirkenden Schlangenkühlers leitet man nun das aus dem Kolben überdestillierende, sehr leicht flüchtige Fluorbenzol in einen Rezipienten, der durch einen Rückflußkühler geschlossen ist. Die im Rezipienten angesammelte Flüssigkeit wäscht man mit Natronlauge, trocknet sie mit Chlorkalzium und isoliert daraus durch Destillation das Fluorbenzol. Auch die im Kolben verbliebene fluorwasserstoffsaure Lösung enthält noch von der Substanz, die nach Neutralisation der Lösung mit Alkali mittels Wasserdampfdestillation gewonnen wird. Ausbeute 50% der Theorie.

### 5. Durch die Zyangruppe. (Vgl. 2. Bd. 681.)

Die Einführung der den Halogenen so nahestehenden Zyangruppe an Stelle der Diazoniumgruppe[4]) hat sich durch bloße Einwirkung der Zyanwasserstoffsäure auf Diazoniumsalze nicht bewirken lassen, wie es in Analogie zu den Halogenwasserstoffsäuren zu erwarten gewesen wäre[5]).

1. Dagegen führt die Sandmeyersche Reaktion[6]) (S. 835) unter Vermittlung von Kaliumkupferzyanür in glatter Weise zum Ziele. Sie stellt somit eine wichtige Methode dar, um von den Amidobenzolen über die Diazonium- und Zyanverbindungen durch Verseifung der letzteren zu den aromatischen Karbonsäuren zu gelangen: Vgl. 2. Bd. 511 f.

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N(Cl) : N \longrightarrow C_6H_5 \cdot CN \longrightarrow C_6H_5 \cdot COOH$$

Über **Darstellung von Benzonitril aus Benzoldiazoniumchlorid** (vgl. 2. Bd. 685).

2. Auch das Gattermannsche Kupferpulver (S. 836) kann für die Umsetzung verwendet werden[7]).

---

[1]) Vgl. S. 832.

[2]) Vgl. S. 855. Obwohl der Diazoamidogruppe ein besonderer Abschnitt (S. 854 bis 862) gewidmet ist, sei diese Methode, die ja doch wie die vorhergehenden über die Amido- und Diazoniumgruppe führt, des Zusammenhanges halber hier angegeben.

[3]) Wallach, A. 235, 258 (1886); Wallach und Heusler, A. 243, 219 (1888).

[4]) Vgl. S. 834. [5]) Gabriel, B. 12, 1637 (1879).

[6]) Traugott Sandmeyer, B. 17, 2653 (1884); B. 18, 1493 (1885).

[7]) Gattermann und Haußknecht, B. 23, 1223 (1890).

### 6. Durch den Isozyansäurerest. (Vgl. 2. Bd. 695 f.)

(·N:C:O, das Radikal der Isozyansäure).

Auch hierbei bewährt sich die Gattermannsche Kupferpulver-Methode [1]).

**Darstellung von Phenylisozyanat aus Anilin** [2]). 10 g Anilin werden in einem Gemisch von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Wasser in normaler Weise mit 7,5 g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung gießt man in einen geräumigen Scheidetrichter und versetzt sie mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 9 g Kaliumzyanat. Man fügt nun portionenweise so lange Kupferpulver hinzu (im ganzen ca. 10 g), solange noch Stickstoffentwicklung zu bemerken ist und schüttelt das Reaktionsgemisch mit Chloroform aus. Da infolge des in der Flüssigkeit suspendierten Kupfers die zwei Schichten sich nur unvollständig trennen, so filtriert man die ganze Masse samt der Chloroformschicht zunächst an der Saugpumpe, am besten durch einen Bücherschen Trichter, trocknet die Chloroformschicht mit Chlorkalzium, destilliert das Lösungsmittel ab und unterwirft den Rückstand der Rektifikation. Da das Zyanat durch Wasser zersetzt wird, muß man möglichst rasch arbeiten. Ausbeute 2,5 g reines Phenylzyanat aus 10 g Anilin.

### 7. Durch Rhodan (·S·CN). (Vgl. 2. Bd. 697 f.)

Auch gegen die Rhodangruppe läßt sich durch Vermittlung der Kupferverbindung der Diazoniumrest austauschen.

**Darstellung von Rhodanphenyl aus Anilin** [3]). Man diazotiert 31 g Anilin in einer Lösung von 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Wasser mittels 23 g Natriumnitrit. Zu der Salzlösung fügt man in der Kälte unter kräftigem Rühren eine konzentrierte wäßrige Lösung von 35 g Rhodankalium und hierauf eine Paste von Kupferrhodanür. Diese hat man durch Zusatz von 35 g Rhodankalium zu einer wäßrigen Lösung von 80 g Kupfer- und 150 g Eisenvitriol ausgefällt und durch Filtration gewonnen. Nach dreistündigem Stehen treibt man das Rhodanphenyl mit Wasserdämpfen über und reinigt es durch Destillation. Ausbeute recht gut.

### 8. Durch die Nitrogruppe. (Vgl. den Abschnitt über die Nitrogruppe.)

1. Die Einführung der Nitrogruppe an Stelle der Diazoniumgruppe läßt sich durch Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure auf eine Diazoniumsulfat- oder Nitratlösung bei Gegenwart von fein verteiltem Kupferoxydul verwirklichen [4]); die Ausbeuten lassen jedoch zu wünschen übrig.

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot NO_3 + NaNO_2 = C_6H_5 \cdot NO_2 + N_2 + NaNO_3.$$

2. In fast quantitativer Ausbeute erhält man jedoch Nitrobenzol, wenn man Benzoldiazoniumnitrat-Quecksilbernitrit $2\,C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 \cdot Hg \cdot (NO_2)_2$ mit dem Gattermannschen Kupferpulver [1]) in wäßriger Lösung kocht [5]).

Das Quecksilberdoppelsalz fällt beim Mischen einer konzentrierten Lösung von Diazoniumnitrat mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von Kaliumquecksilbernitrit aus.

Auch die Verwendung von dem Chevreulschen Kuprokuprisulfit [6]) anstatt des oben angeführten Kupferoxyduls ergibt gute Resultate [7]), z. B.:

---

[1]) S. 836.

[2]) Gattermann, B. 23, 1225 (1890); Gattermann u. Cantzler, B. 25, 1086 (1892).

[3]) Gattermann und Haußknecht, B. 23, 738 (1890).

[4]) T. Sandmeyer, B. 20, 1494 (1887). [5]) Hantzsch u. Blagden, B. 33, 2551 (1900).

[6]) Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, VII. Aufl., 1908, V. Bd. S. 825. [7]) Hantzsch und Blagden, B. 33, 2553 (1900).

**Darstellung von p-Chlor-nitrobenzol aus p-Chlordiazoniumsulfat.** 4 g reines p-Chlordiazoniumsulfat werden in Wasser gelöst und zu dem frisch bereiteten Gemisch von 5 g Kuprokuprisulfit und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 15—20 g Kaliumnitrit unter Umschütteln gegossen. Nach einer Viertelstunde ist die schon in der Kälte stürmisch verlaufende Reaktion beendet. Man macht die Lösung schwach alkalisch und destilliert mit Wasserdampf. Ausbeute 64 % der Theorie.

Ohne die Einwirkung von Kupferverbindungen entsteht jedoch aus 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumsulfat durch überschüssiges Kaliumnitrit 2,4,6,1-Tribromnitrobenzol [1])

$$N \vdots N \cdot HSO_4\text{-}C_6H_2Br_3\ (2,4,6) \longrightarrow NO_2\text{-}C_6H_2Br_3\ (2,4,6)$$

und Nitrobenzol bildet sich auch in sehr geringer Menge beim Schütteln von Benzoldiazoniumperbromid $C_6H_5N_2Br_3$ mit kalter wäßriger Natronlauge [2]).

Beim Erwärmen von s-Tribromdiazoniumnitrat $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot NO_3$ mit Benzol entsteht neben Dibromphenoldiazoniumnitrat, Dibromdiazophenol, Tetrabrombenzol auch etwas Nitrobenzol [3]).

### 9. Durch die Nitrosogruppe. (Vgl. 2. Bd. 705 ff.)

Läßt man eine frisch bereitete Lösung von Benzoldiazoniumchlorid aus 10 g Anilin unter starkem Rühren in eine mit Eis gekühlte Lösung von 71 g Ferridzyankalium, welche mit 120 g 20 %iger Natronlauge versetzt ist, einfließen, so entsteht neben anderen Produkten Nitrosobenzol, $C_6H_5 \cdot NO$ [4]).

### 10. Durch die Amidogruppe. (Vgl. unter Aminogruppe.)

Die Rückverwandlung eines Diazoniumsalzes in ein Amin, d. h. die Substitution der Amido- gegen die Diazoniumgruppe, läßt sich in recht guter Ausbeute (ca. 60 %) bewirken, wenn man Benzoldiazoniumchlorid oder p-Toluoldiazoniumchlorid unter Kühlung zu einer mit Kalihydrat alkalisch gemachten *Hydroxylaminlösung* zufügt, so daß sich letztere im Überschuß befindet. Als Nebenprodukt entsteht hierbei auch Diazobenzolimid- oder Toluolimid $C_6H_4(CH_3)N\langle{N \atop N}$ [5]).

Besonders glatt vollzieht sich jedoch die Substitution in der Anthrachinonreihe.

So gibt 1,2-Diazoanthrachinon-sulfosäureanhydrid, wenn man es in Wasser suspendiert und mit Ammoniak oder besser Ammoniumkarbonat versetzt, unter stürmischer Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung in quantitativer Ausbeute das Ammoniumsalz der 1,2-Amidoanthrachinon-sulfosäure [6]).

[1]) Orton, Soc. 83, 806 (1903).
[2]) Bamberger, B. 27, 1276 (1894). [3]) Silberstein, J. pr. 27, 118 (1883).
[4]) Bamberger und Storch, B. 26, 473 (1893).
[5]) J. Mai, B. 25, 372 (1892); vgl. auch Grieß, B. 9, 1659 (1876); A. 137, 81 (1866); Th. Curtius, B. 26, 1263 (1893); v. Pechmann, B. 28, 171 (1895).
[6]) Wacker, B. 35, 2593, (1902).

$$\text{(O, O)} \cdot N_2 \cdot SO_3 + NH_3 = \cdot NH_2 \cdot SO_3H + N_2$$

Mit Hydroxylamin liefert die Diazoantrachinonsulfosäure ein verhältnismäßig beständiges Zwischenprodukt, das beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure in 1-Amido-4-oxyanthrachinon-2-sulfosäure übergeht [1]):

$$\text{(O, O)} \cdot N:N \cdot NH \cdot OH,\ \cdot SO_3H \longrightarrow \text{(O, O)} \cdot NH_2,\ \cdot SO_3H,\ OH$$

### 11. Durch die Sulfhydrilgruppe. (Vgl. 2. Bd. 672.)

### 12. Durch Schwefel. (Vgl. 2. Bd. 666.)

(Sulfid- oder Disulfidgruppe).

Eine wäßrige Lösung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium wirkt auf Benzoldiazoniumchlorid oder -sulfat unter Bildung von Phenylsulfid $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$ und geringer Mengen Phenyldisulfid $C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5$ ein [2]). Vgl. 2. Bd. 676.

Besser ist es jedoch, die Substitution durch Kupronatriumthiosulfat $Cu_2S_2O_3 \cdot 3\,Na_2S_2O_3 + 6\,H_2O$ zu bewirken [3]).

**Darstellung von Phenylsulfid.** Man trägt die kalte, wäßrige, neutrale Lösung von 1 Mol.-Gewicht von Benzoldiazoniumchlorid in die farblose Lösung, die durch Mischen von 1 Mol. Kupfersulfat und 6 Mol. Natriumthiosulfat entsteht, ein. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich ein braunes Öl ab, das man in Petroläther aufnimmt, mit Säure und dann mit Alkali wäscht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels treibt man das Phenylsulfid mit überhitztem Dampf [4]) über.

In etwa 50%iger Ausbeute erhält man Dithiosalizylsäure $COOH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, wenn man o-Benzoësäurediazoniumsulfat $COOH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot HSO_4$ in eine kalte gesättigte, wäßrige Lösung von schwefliger Säure, in welcher Kupferpulver suspendiert ist, einträgt [5]).

### 13. Durch den Sulfinsäurerest ($HSO_2-$). (Vgl. 2. Bd. 679.)

Ziemlich allgemeiner Anwendung fähig und in den meisten Fällen sehr glatt verlaufend ist die im folgenden beschriebene Methode, bei welcher unter Vermittlung von *gasförmiger schwefliger Säure und Kupferpulver* der Diazoniumgegen den Sulfinsäurerest ausgetauscht wird.

**Darstellung von Benzolsulfinsäure $C_6H_5 \cdot HSO_2$** vgl. 2. Bd. 679 [6]).

Die schwerlöslichen Sulfinsäuren fallen beim bloßen Ansäuern der alkalischen Lösung in reinem Zustande aus.

---

1) L. Wacker, B. 35, 3920 (1902). 2) Graebe und Mann, B. 15, 1683 (1882).
3) E. Börnstein, B. 34, 3968 (1901). 4) B. Jaffé, B. 26, 123 (1893).
5) Henderson, Am. 21, 206 (1899).
6) L. Gattermann, B. 32, 1136 (1899).

### 14. Gegen die Sulfogruppe $HSO_3$. (Vgl. unter Sulfogruppe.)

In schlechter Ausbeute erhält man die Benzolsulfonsäure $C_6H_5 \cdot HSO_3$, wenn man eine Lösung von Benzoldiazoniumsulfat allmählich in eine erwärmte Suspension von frisch gefälltem Kuprohydroxyd in viel wäßriger schwefliger Säure einträgt[1]).

### 15. Durch den Arylrest.

1. Der Ersatz der Diazoniumgruppe durch den Arylrest, also die Bildung von Diphenylderivaten aus den Diazoniumsalzen, ist eine häufig zu beobachtende Reaktion.

So entsteht beim Verkochen der Diazoniumsalze mit Wasser neben dem als Hauptprodukt auftretenden Phenol[2]) auch o- und p-Hydroxydiphenyl[3])

$$C_6H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot Cl = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH + N_2 + HCl$$

und bei der Zersetzung des Zinndoppelsalzes $(C_6H_5N_2Cl)_2SnCl_4$ bildet sich p-Diphenol[4])

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot OH \\ \vert \\ C_6H_4 \cdot OH. \end{array}$$

In 4—9 %iger Ausbeute erhält man Diphenyl bei der Einwirkung von Stannochlorid auf Benzoldiazoniumchlorid oder -formiat[5]).

2. Größerer Anwendung fähig ist die Methode zur Darstellung von Diphenylderivaten, bei welcher man Diazoniumsalze mit Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid erwärmt.

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot Cl + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

Als Nebenprodukte entstehen dabei die Chlorderivate.

Anstatt der aromatischen kann man auch heterozyklische Reste wie Chinolyl und Pyridyl auf diese Art gegen die Diazoniumgruppe austauschen[6]).

3. In 22 % Ausbeute erhält man in bequemer Weise das Diphenyl, wenn man Benzoldiazoniumsulfat in alkoholischer Lösung durch das Gattermannsche Kupferpulver[7]) zersetzt[8]). (Vgl. 2. Bd. 338.)

**Darstellung von Diphenyl.** 31 g Anilin in 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser werden mit 23 g Natriumnitrit diazotiert. Zu der Lösung gibt man 100 g 90 %igen Alkohol und setzt allmählich unter Turbinieren 50 g Kupferpulver hinzu. Nach einer Stunde treibt man das sogleich reine Diphenyl mit Wasserdämpfen über.

Durch Aufgießen einer salzsauren Lösung von o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf die Gattermannsche Kupferpaste gewinnt man in 60 %iger Ausbeute das 2,2′-Dinitrodiphenyl[9]). Vgl. 2. Bd. 338.

[1]) Landsberg, B. 23, 1454 (1890). [2]) Vgl. S. 832.
[3]) R. Hirsch, B. 23, 3705 (1890); Norris, Macintire u. Corse, Am. 29, 120 (1903).
[4]) Grieß, B. 18, 965 (1885).
[5]) Culman und Gasiorowski, J. pr. (2) 40, 97 (1889).
[6]) Möhlau und Berger, B. 26, 1994 (1893); vgl. auch Kühling, B. 28, 41 (1895); 29, 165 (1896); Bamberger, B. 28, 403 (1895). [7]) Vgl. S. 836.
[8]) Gattermann, B. 23, 1226 (1890).
[9]) v. Niementowski, B. 34, 3328 (1901).

4. Für die Darstellung der symmetrischen Diphenylderivate aus Diazoniumsalzen dürfte jedoch folgendes Verfahren, das gleichfalls großer Anwendung fähig ist, am geeignetsten sein.

Man fügt eine Lösung von Kuprochlorid zu einer kalten Diazoniumchloridlösung, führt also die Reihenfolge der Sandmeyerschen Reaktion[1]) in umgekehrter Weise aus[2]).

$$2\, NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + 2\, CuCl = NO_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NO_2 + 2\, CuCl_2 + 2\, N_2$$

**Darstellung von 3,3′-Dinitrodiphenyl**[3]) $NO_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NO_2$. Zu der aus 30 g m-Nitranilin, 45 g konzentrierter Schwefelsäure, 60 ccm Wasser und 15,3 g Natriumnitrit erhaltenen klaren Diazoniumsalzlösung fügt man eine kalte Lösung von 21,6 g Kuprochlorid in 100 ccm konzentrierter Salzsäure unter kräftigem Rühren hinzu. Wenn die Flüssigkeit grün geworden ist, wird das sich abscheidende Reaktionsprodukt abgesaugt. Unterwirft man es der Wasserdampfdestillation, so kann man aus dem Destillat 5,8 g m-Chlornitrobenzol ($Cl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$) und aus dem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Anteil 23 g 3,3′-Dinitrodiphenyl, d. i. 87 % der Theorie, isolieren.

Auch eine Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak kann an Stelle des Chlorürs zur Ausführung der Reaktion Verwendung finden[4]).

5. Beim Vermischen einer Diazoniumchloridlösung mit einer Lösung von Kupronatriumthiosulfat $Cu_2S_2O_3 \cdot 3\, Na_2S_2O_3 + 6\, H_2O$, die man durch Zusatz eines Überschusses von Natriumthiosulfat- zu einer Kupfersulfatlösung erhält, entsteht neben Phenylsulfid $(C_6H_5)_2 : S$ das Benzolazodiphenyl $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$[5]).

6. Der Ersatz der Diazoniumgruppe gegen den Naphtalinrest findet endlich statt, wenn man β-Naphtalindiazoniumsulfat in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, dem man ein wenig pulverisiertes Kupfersulfat beigefügt hat. Dabei bildet sich β,β-Dinaphtyl[6]).

## Zweites Kapitel. Diazoverbindungen im engeren Sinne.

### Diazosulfonate, Diazozyanide und Diazotate.

**Diese Verbindungen,** in welchen die Diazogruppe ·N:N· einerseits mit einem aromatischen, andererseits mit einem anorganischen Rest verbunden ist, z. B. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3K$, diazobenzolsulfonsaures Kalium, **stehen in struktureller Hinsicht zwischen den Diazoniumsalzen,** z. B. $C_6H_5 \cdot \overset{\displaystyle N \cdot HSO_4}{} \vdots N$ ($C_6H_5 \cdot N \cdot HSO_4$ mit $\equiv N$), aus denen sie hervorgehen, **und den Azoverbin-**

---

[1]) Vgl. S. 835.

[2]) Ullmann und W. R. Forgan, B. 34, 3802 (1901); D.R.P. 126961.

[3]) Ullmann und Frentzel, B. 38, 726 (1905).

[4]) Vorländer und Meyer, A. 320, 122 (1902).

[5]) E. Börnstein, B. 34, 3968 (1901); vgl. auch Grieß, A. 137, 39 (1866); B. 9, 132 (1876); Locher, B. 21, 911 (1888); Bamberger, B. 26, 477 (1893).

[6]) Chattaway, Soc. 67, 653 (1895).

**dungen**[1], z. B. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$, in denen die Diazogruppe beiderseits mit einer aromatischen Gruppe verknüpft ist.

Im Gegensatz zu dieser letzteren Körperklasse bieten sie im allgemeinen[2] nur geringes praktisches, dafür aber wegen gewisser Isomerieerscheinungen, die bei ihnen beobachtet worden sind, um so größeres theoretisches Interesse. Da aber die Fragen über die Ursache dieser Isomerien noch nicht völlig geklärt sind[3] und auch für die „Methoden der organischen Chemie" keine große Bedeutung haben, beschränke ich mich auf eine ganz kurze Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften der im Titel genannten Körper. Über die Beziehungen zwischen den primären Nitrosaminen und den Diazoverbindungen vgl. 2. Bd. S. 730.

### 1. Diazosulfonate.

#### a) Normale (labile, syn-) Diazosulfonate.

*Sie entstehen, wenn man die Diazoniumnitratlösungen* von z. B. Anilin, p-Chloramidobenzol, o-Chloramidobenzol, p-Bromamidobenzol rasch *in eine eiskalte, überschüssige Pottasche enthaltende Lösung von neutralem Kaliumsulfit einträgt.* Sogleich fallen in Form hellroter Kristallflitter die Kaliumsulfonate, z. B. p-Chlorbenzol-n-diazosulfonsaures Kalium: $Cl \cdot C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K + H_2O$, aus[4].

Eigenschaften: 1. Die Salze verwittern und zersetzen sich ziemlich rasch beim Liegen an der Luft und geben alle Sulfitreaktionen[5].

2. Sie verkuppeln sich augenblicklich mit jeder alkalischen Phenollösung zu Azofarbstoffen.

3. Sie zeigen beim Kochen mit Wasser Phenolbildung.

4. Ihre neutrale Lösung entwickelt schon in der Kälte mit einer Kupfervitriollösung heftig Stickstoff.

#### b) Iso- (stabile, anti-) Diazosulfonate.

Entstehung. *Die dunkelgelbe Lösung der normalen Salze färbt sich beim Stehen allmählich hellgelb und scheidet die isomeren, viel stabileren Isoverbindungen in körnigen Kristallen aus*[6]. *Sie entstehen auch durch Mischen der Diazoniumchloride mit neutralen Alkalisulfiten:*

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{\textstyle N}{\vdots}}{N} \cdot Cl + K_2SO_3 = C_6H_5N:N \cdot SO_3K + KCl.$$

Eigenschaften. Beim Kochen mit Wasser entwickeln die Iso-

---

[1] Vgl. S. 868.

[2] Große Bedeutung für die Farbstofftechnik haben jedoch diejenigen Isodiazotate, welche durch Behandlung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und andrer Nitro- oder Halogengruppen enthaltender Diazoniumsalze mit kaustischen Alkalien bei 60 bis 70° entstehen. Diese Substanzen können getrocknet und aufbewahrt und aus ihnen jederzeit durch Säurezusatz die Diazoniumsalze regeneriert werden, was — da diese selber meist sehr unbeständige Verbindungen sind — großes praktisches Interesse besitzt.

[3] Vgl. Hantzsch, Die Diazoverbindungen, Ahrens Sammlung, 1902; Eibner, Zur Geschichte d. aromat. Diazoverbindungen, (1903); J. C. Cain, The Chemistry of the Diazo-Compounds (1908) S. 112 ff.

[4] Hantzsch, B. 27, 1727, 3530 (1894); B. 30, 75, 90 (1897).

[5] Bamberger, B. 27, 2586, 2930 (1894).

[6] Hantzsch, B. 27, 1728 (1894).

verbindungen nur spärlich Phenol, sie zeigen mit alkalischen Phenollösungen nicht die geringsten Farbenreaktionen, und ihre wäßrigen Lösungen mischen sich ohne Stickstoffentwicklung mit Kupfersulfatlösung.

## 2. Diazozyanide.

### a) Normale (labile, syn-) Diazozyanide.

*Die labilen p-Chlor- und p-Nitrodiazobenzolzyanide $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CN$ und $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CN$ entstehen, wenn man die entsprechenden, überschüssige Salzsäure enthaltenden, durch eine Kältemischung stark gekühlten Diazoniumchloridlösungen vorsichtig bei einer $-5^0$ nicht übersteigenden Temperatur mit einem geringen Überschuß von Kaliumzyanid versetzt.* Die Reaktion muß bis zum Ende schwach sauer sein. Die in Wasser schwer löslichen Zyanide kristallisieren aus [1]).

Eigenschaften: 1. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich.

2. Sie kuppeln mit $\beta$-Naphtol und R-Salz [2]) und sind selber intensiv gefärbt.

3. Sie verpuffen beim Anzünden.

4. Mit Kupferpulver geben sie p-Chlorbenzonitril und p-Nitrobenzonitril.

5. Sie haben in hohem Maße die Tendenz, in ihre stabilen Isomeren überzugehen.

### b) Iso- (stabile, anti-) Diazozyanide.

*Führt man die oben beschriebene Umsetzung, welche zur Bildung der normalen Diazozyanide führt, nicht unter sorgfältiger Kühlung durch, so entstehen die Isoverbindungen [3]). Sie bilden sich auch langsam aus den festen normalen Zyaniden, rasch aus deren alkoholischer Lösung.*

Eigenschaften: Sie besitzen etwas höhere Schmelzpunkte als ihre Isomeren; die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und in organischen Medien ist ähnlich wie bei den normalen Verbindungen. Sie sind weder explosiv, noch kuppeln sie sich mit Phenolen, noch reagieren sie mit einer Kupferpaste.

## 3. Diazotate (Diazometallverbindungen).

### a) Normale (labile, syn-) Diazotate.

1. Entstehung. *1. Sie entstehen durch Eintragen der Diazoniumsalzlösungen in überschüssige, sehr konzentrierte Kalilauge.*

**Darstellung von normalem Benzolkaliumdiazotat $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OK$.** Man läßt in einem aus 140 g Ätzkali und 60 g Wasser bereiteten, auf ca. $+5^0$ abgekühlten Brei 10 ccm einer ca. 15 %igen Benzoldiazoniumchloridlösung unter Verrühren eintropfen und erlaubt dann der Temperatur, auf 15—20° zu steigen. Man saugt das Diazotat ab und kristallisiert es sehr rasch bei $-5^0$ durch Lösen in trockenem Alkohol und Fällen mit dem acht- bis zehnfachen Volumen wasserfreien Äthers um [4]).

*2. Verreibt man Nitrosoacetanilid mit 50 %iger Kalilauge, so erhält man gleichfalls eine Diazotatlösung [5]).*

$$C_6H_5N \cdot (NO) \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,KOH = C_6H_5N:N \cdot OK + CH_3COOK + H_2O.$$

---

1) Hantzsch und Schultze, B. 28, 666 (1895).
2) Vgl S. 827 und 871.
3) Hantzsch und Schultze, B. 28, 666 (1895).
4) Bamberger, B. 29, 461 (1896). 5) Bamberger, B. 27, 915 (1894).

Eigenschaften: 1. Die normalen Alkalidiazotate sind sehr unbeständige Verbindungen, die sich rasch unter teilweiser Zersetzung in die stabileren Isomeren umlagern; durch Mineralsäuren werden sie in Diazoniumsalze zurückverwandelt.

Das relativ beständige Benzolkaliumdiazotat bildet weiße, sehr hygroskopische Nadeln, die sich an der Luft bald rosa färben.

2. Die wäßrigen Lösungen zersetzen sich nach kurzer Zeit unter Schaumbildung und Flockenabscheidung; mit Phenolen kuppeln sie sich zu Azofarbstoffen.

3. In alkoholischer Lösung verwandeln sich die normalen Diazotate schon in der Kälte rasch in Diazoester[1]). So wird Diazobenzolmethylester, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OCH_3$ aus Diazobenzolkalium und Methylalkohol gebildet.

4. Durch Ferrizyankalium oder Kaliumpermanganat werden sie zu Diazobenzolsäuren (Phenylnitramine), z. B. $C_6H_5N:N \cdot O \cdot OH$ oxydiert[2]).

5. Behandelt man normales Benzolkaliumdiazotat nach der Baumann-Schottenschen Methode (2. Bd. S. 572, 748) mit Benzoylchlorid und Natronlauge, so entsteht Nitrosobenzanilid $C_6H_5 \cdot N \cdot (NO \cdot) CO \cdot C_6H_5$ [3]).

6. Durch Zusatz von Salzen der Schwermetalle zu den Kaliumdiazotatlösungen werden Schwermetallsalze des Diazobenzolhydrates ausgefällt[4]).

7. Durch Säuren können aus ihnen nicht die Hydrate, sondern als gelbe äußerst explosive Fällungen lediglich Diazoanhydride, — z. B. Diazobenzolanhydrid $(C_6H_5N_2)_2:O$ aus Benzolkaliumdiazotat, — abgeschieden[5]) werden.

### b) Iso- (stabile, anti) Diazotate[6]).

*1. Sie entstehen aus den normalen Diazotaten durch Erhitzen mit konzentrierter Alkalilauge auf 130—150° oder direkt durch Erhitzen von stark alkalisch gemachten Diazoniumchloridlösungen auf ca. 140°, bis die Farbstoffbildung mit Phenolen verschwunden ist.*

**Darstellung von Para-nitrobenzol-iso-kaliumdiazotat : $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot OK$.** Es fällt in goldgelben Blättchen aus, wenn man eine etwa 10%ige Lösung des aus 138 g p-Nitroanilin hergestellten Diazoniumchlorids in etwa 4 l einer auf 50—60° erwärmten 18%igen Natronlauge unter Rühren rasch einträgt. (Ausbeute fast quantitativ[7]).)

*2. Durch Alkylnitrit und Alkali wird Phenylhydrazin sehr glatt in iso-Diazobenzolalkali unter gleichzeitiger Bildung von Stickoxydul umgewandelt, und dies dürfte die bequemste Methode zur Darstellung dieser Körper sein[8]).*

**Iso-Diazobenzolnatrium aus Phenylhydrazin.** 5 ccm Phenylhydrazin, 12,5 ccm vierfachnormales Natriummethylat, 50 ccm absoluter Äther werden unter Eiskühlung mit 8,5 ccm Äthylnitrit in etwas Äther vermischt. Die klare Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit unter Entwicklung reichlicher Mengen von Stickoxydul und unter starker Erwärmung zu einem Brei sehr voluminöser Nädelchen von i-Diazobenzolnatrium, das rasch filtriert und mit Äther gewaschen wird.

*3. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Alkalialkoholat auf Anilin*

---

1) Bamberger, B. 29, 448 (1896).
2) Bamberger, B. 27, 2602 (1894); B. 28, R. 82 (1895).
3) Bamberger, B. 30, 214 (1897); Hantzsch, B. 32, 1718 (1899); vgl. Nitrosogruppe, 2. Bd. S. 732.
4) Curtius, B. 23, 3035 (1890). 5) Bamberger, B. 29, 451 (1896).
6) Vgl. Fußnote 2, S. 844.
7) C. Schraube und C. Schmidt, B. 27, 518 (1894); Bamberger, ibid. 679.
8) Thiele, B. 41, 2808 (1908).

*entsteht iso-Benzolkaliumdiazotat*[1]*); ferner auch durch Oxydation von Oxyazoxybenzol* $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *mittels* $KMnO_4$[2]*).*

$$C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N \cdot N} \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

*4. Gewisse nitrosierte Alkylaniline lassen sich durch sehr verdünnte Ätzalkalilaugen leicht gemäß der Gleichung*

$$NO \cdot ArN \cdot Alk + NaOH = ArN_2 \cdot ONa + Alk \cdot OH$$

*in Isodiazotate und Alkohole zerlegen*[3]*).*

*5. Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf Nitrosobenzol in alkalischer Lösung unter Bildung von Isodiazotaten*[4]).

$$C_6H_5NO + H_2N \cdot OH + KOH = C_6H_5N:N \cdot OK + 2\,H_2O.$$

Eigenschaften: Die Isodiazotate sind den labileren normalen Diazotaten im allgemeinen ziemlich ähnlich. Sie unterscheiden sich hauptsächlich von letzteren durch ihr Unvermögen, sich mit Phenolen in alkalischer Lösung zu Farbstoffen zu verkuppeln. Ferner ergeben sie mit Essigsäure keine Anhydride, sondern Hydrate[5]). Die auf solche Weise gewonnenen Hydrate sind jedoch verschieden von dem Diazohydroxyd, das beim Versetzen einer wäßrigen Diazoniumchloridlösung mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxydes oder aus Diazoniumsulfat und der berechneten Menge Barythydrat entsteht[6]).

## Drittes Kapitel. Diazoverbindungen der aliphatischen Reihe.

Die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Amine entstehenden Diazoverbindungen der aliphatischen Reihe zeigen in ihrem Verhalten bemerkenswerte Unterschiede gegen die in der gleichen Weise dargestellten Verbindungen der aromatischen Reihe[7]). Als Ursache dieser Differenz nehmen wir eine Verschiedenheit der Konstitution der aus salpetriger Säure und Aminen sich bildenden aromatischen und aliphatischen Diazoverbindungen an.

Während nämlich die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amine entstehende Diazoniumgruppe $\cdot \underset{\vdots}{N} \cdot$ mit ihren zwei disponiblen Valenzen N zwei Atome bindet, z. B. $C_6H_5 \cdot \overset{}{N} \cdot Cl$ (mit $\vdots$ N) (Benzoldiazoniumchlorid), haftet nach unserer Vorstellung die in der gleichen Weise entstandene Diazogruppe[8]) in der aliphatischen Reihe nur an einem Kohlenstoffatom: $\left.\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right\rangle C \cdot COO \cdot CH_3$ (Diazoessigsäure-methylester).

Die auf anderem Wege erhältlichen fetten Metalldiazotate, z. B.

---

[1]) Bamberger u. Rüst, B. 33, 3511 (1900).
[2]) Bamberger, B. 33, 1957 (1900). [3]) Bamberger, B. 33, 1957 (1900).
[4]) Bamberger, B. 28, 1219 (1895); vgl. das Beispiel in diesem Werke, 2. Bd. 724.
[5]) Hantzsch u. Pohl, B. 35, 2964 (1902); Orton, Soc. 87, 99 (1905).
[6]) Hantzsch, B. 31, 340 (1898). [7]) Dies sind die Diazoniumsalze, S. 814—828.
[8]) Vgl. die Definition auf S. 813.

$CH_3 \cdot N:N \cdot OK$, und Sulfonate, z. B. $C_2H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K$, besitzen jedoch die gleiche Konstitution wie die analogen aromatischen Verbindungen [1]).

Der Ersatz der Amidogruppe durch die Diazoniumgruppe, der in der Benzolreihe im allgemeinen so glatt und leicht stattfindet, gelingt in der Methanreihe nur bei Aminen ganz bestimmter Konstitution.

*Man kann als allgemeine Regel aufstellen, daß nur diejenigen aliphatischen Amine durch salpetrige Säure diazotierbar, d. h. in Derivate des Diazomethans* $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!\!>CH_2$ *überführbar sind, in welchen die Aminogruppe, ferner eine Karbonylgruppe (Nitrilgruppe) und mindestens ein Wasserstoffatom an demselben Kohlenstoffatom haften. Ein freies Hydroxyl darf an dem Karbonyl nicht vorhanden sein* [2]). So kann als typischer Fall z. B. salzsaures Amidoacetophenon (I), wenn es in gekühlter, nicht zu konzentrierter wäßriger Lösung mit Natriumnitritlösung versetzt wird, durch tropfenweises Zufügen von Essigsäure in Diazoacetophenon (II) verwandelt werden.

$$\underset{\text{(I)}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2} \cdot NH_2HCl \cdot NH_3Cl + HNO_2 = \underset{\text{(II)}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot CH}\!\!<\!\overset{N}{\underset{N}{\vdots}} + 2\,H_2O + HCl\ ^{3)}.$$

## 1. Darstellung

### a) von Diazoestern usw.

1. Der Diazotierung vermittels salpetriger Säure besonders zugänglich sind die $\alpha$-Aminofettsäureester [4]), in viel geringerem Grade die $\alpha$-Aminofettsäureamide [5]) und Niltrile [6]).

**Darstellung von Diazoessigsäureäthylester** [7]). In einen 10 l fassenden Scheidetrichter gibt man eine Lösung von 5 g Natriumacetat in 2 l Wasser und 1 kg feingepulvertes Glykokolläthylesterchlorhydrat [8]). Nun fügt man 750 g Natriumnitrit hinzu, schüttelt das Gemisch, bis es sich auf ca. 0° abgekühlt hat, und setzt 5 ccm 10 %ige Schwefelsäure und ½ l Äther zu. Sobald die Reaktion träge wird, trennt man die ätherische Diazolösung von der wäßrigen Flüssigkeit, fügt neuen Äther und von Zeit zu Zeit in kleinen Quantitäten neue 10 %ige Schwefelsäure zu dem Gemisch, bis sich die Entwicklung roter Dämpfe bemerkbar macht. Die vereinigten Ätherextrakte werden dann mit kleinen Mengen verdünnter Sodalösung gewaschen, durch Schütteln mit geschmolzenem Kalziumchlorid getrocknet, und endlich wird der Äther auf dem Wasserbade verjagt. Ausbeute 94,7 % der theoretischen.

Diese Methode ist bei allen homologen fetten $\alpha$-Aminoestern, wenn auch nicht ganz so glatt wie beim Glykokoll, anwendbar [9]).

---

[1]) Vgl. S. 843.

[2]) Curtius und Müller, B. 37, 1261 (1904); Angeli, B. 37, 2080 (1904).

[3]) Angeli, B. 26, 1715 (1893).

[4]) Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoguanidinnitrat $C\!\!\begin{smallmatrix}\diagup NH \cdot NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ $\cdot (HNO_3)_2$ entsteht eine Verbindung, die man ursprünglich für ein Diazoguanidinnitrat hielt, die aber, wie sich später herausstellte, das Derivat von Karbaminoiminoazoimid $C\!\!\begin{smallmatrix}\diagup NH_2 \\ = NH \\ \diagdown N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\end{smallmatrix}$ ist. Thiele, A. 270, 1 (1892); Thiele u. Osborne, B. 30, 2867 (1897); A. 305, 64 (1899).

[5]) Curtius, B. 17, 953 (1884).

[6]) Curtius, B. 31, 2491 (1898).

[7]) Curtius, J. pr. II. 38, 401 (1888). Silberrad, Soc. 81, 600 (1902).

[8]) Hantzsch und Silberrad, B. 33, 70 (1900).

[9]) Curtius und Müller, B. 37, 1269 (1904).

Wie aus der oben angeführten allgemeinen Regel (S. 848) über die Diazotierbarkeit aliphatischer Amine ersichtlich ist, gelingt jedoch die Einführung der Diazogruppe nur bei den $\alpha$-Aminofettsäureestern, während in den $\beta$- und $\gamma$-Aminosäuren nach der in der Methanreihe gewöhnlich stattfindenden Reaktion durch salpetrige Säure die Aminogruppe gegen die Oxygruppe ausgetauscht wird. So erhält man aus $\alpha,\beta$-Diaminopropionsäureester $\beta$-Oxy-$\alpha$-diazopropionsäureester [1].

$$CH_2 \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow CH_2OH \cdot CN_2 \cdot COOC_2H_5.$$

Die Polypeptidester, sofern sie die Gruppe $NH_2CH_2CO$ enthalten, reagieren ebenfalls mit salpetriger Säure unter Bildung wohlkristallisierender Diazoester [2].

Bemerkenswert ist die Bildung von Diazomethandisulfosäure aus salpetriger Säure und Aminomethandisulfosäure $(SO_3H)_2CH \cdot NH_2 \rightarrow (SO_3H)_2C\langle{}^{N}_{N}$ [3].

2. Eine andere Methode zur Darstellung von Diazoverbindungen aliphatischer Karbonsäurederivate, bei welcher die salpetrige Säure keine Rolle spielt, besteht in der Reduktion der Natrium- oder Bleisalze von Isonitraminfettsäuren mit Natriumamalgam [4].

$$HO_2N_2CH_2COONa = O + H_2O + N_2CHCOONa.$$

**Darstellung von diazoessigsaurem Natrium.** Man versetzt eine nicht zu verdünnte Lösung der Isonitraminsäuren mit einem Überschuß von Natriumamalgam und überläßt das Ganze — ohne die Flüssigkeit weiter in Bewegung zu setzen — bei einer Temperatur von 0° sich selbst. Beim Eindampfen im Vakuum scheidet sich, wenn man isonitraminessigsaures Natrium verwendet hat, das Natronsalz der Diazosäure aus. Man reinigt sie durch Auflösen in möglichst kohlensäurefreier Natronlauge und Eindampfen unter stark vermindertem Druck bis zur Kristallisation, oder durch Lösen in möglichst wenig Wasser und Alkoholzusatz. Dabei fallen die Verunreinigungen aus, während das reine Diazoessigsäurenatron erst durch mehr Alkohol und Äther gefällt wird. Ausbeute über 50 % der Theorie.

3. Auch durch Oxydation der Hydrazifettsäureester läßt sich die Diazogruppe einführen.

Läßt man z. B. auf eine Lösung von Hydrazipropionäthylester in Benzol Quecksilberoxyd einwirken, so erhält man nach dem Abfiltrieren des Quecksilberoxydes eine rein gelb gefärbte Flüssigkeit, welche die Diazoverbindung enthält [5]. $CH_3C:N_2H_2 \cdot COOCH_3 + HgO = CH_3C:N_2COOCH_3 + Hg + H_2O.$

## b) Diazokohlenwasserstoffe.

Die einfachsten fetten Diazoverbindungen, die Diazokohlenwasserstoffe wie das Diazomethan $CH_2\langle{}^{N}_{N}$ und Phenyldiazomethan $C_6H_5 \cdot CH\langle{}^{N}_{N}$, gewinnt man durch die Einwirkung von Alkalien auf Nitrosourethane.

$$\underset{\text{Nitrosomethylurethan}}{CH_3 \cdot N{\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot NO}{\cdot COOC_2H_5}}} + 2\,KOH = K_2CO_3 + C_2H_5OH + H_2O + \underset{\text{Diazomethan}}{CH_2\langle{}^{N}_{N}}$$ [6]

[1] Curtius u. Müller, B. 37, 1278 (1904). [2] Curtius, B. 37, 1295 (1904).
[3] v. Pechmann u. Mauck, B. 28, 2374 (1895); v. Pechmann, B. 29, 2161 (1896).
[4] Traube, B. 29, 667 (1896). [5] Curtius u. Lang, J. pr. (2) 44, 558 (1891).
[6] v. Pechmann, B. 27, 1888 (1894).

**Darstellung von Diazomethan** [1]) vgl. 2. Bd. S, 340. Auch aus Methyldichloramin und Hydroxylamin bildet sich Diazomethan.

$$CH_3 \cdot N : Cl_2 + H_2N \cdot OH = 2\,HCl + H_2O + CH_2 : N_2$$ [2]).

### c) Offene Diazoverbindungen der aliphatischen Reihe.

1. Als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Alkalien auf die Nitrosoalkylurethane, die zu den Diazokohlenwasserstoffen führt, entstehen die aliphatischen Metalldiazotate, welche eine den aromatischen analoge Konstitution besitzen.

$$CH_3 \cdot N\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown COO \cdot C_2H_5 \end{matrix} + 3\,KOH = CH_3 \cdot N : N \cdot OK + C_2H_5 \cdot OH + H_2O + K_2CO_3.$$

**Darstellung von methylazosaurem Kalium (Diazomethankalium, Methylkaliumdiazotat).** Es scheidet sich in weißen Schüppchen ab, wenn man Nitrosomethylurethan in eine ganz konzentrierte wäßrige Lösung von Kalihydrat bei 0° nach und nach unter Schütteln einträgt [3]).

2. Dieselbe offene Diazogruppe · N : N · enthält das diazoäthansulfosaure Kalium (Äthandiazokaliumsulfonat), das durch Oxydation einer konzentrierten wäßrigen Lösung von äthylhydrazinsulfonsaurem Kali mit einem Überschuß von gelbem Quecksilberoxyd entsteht.

$$C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K \longrightarrow C_2H_5 \cdot N : N \cdot SO_3K$$ [4]).

## 2. Eigenschaften.

1. Die Diazoester sind eigentümlich riechende, gelbe Flüssigkeiten, die erst bei sehr tiefen Temperaturen fest werden. Wenn man sie auf 100° erhitzt, färben sie sich tief orange und nehmen beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder an.

2. Sie sind sehr flüchtig, und zwar wächst die Flüchtigkeit mit dem Molekulargewicht des Esterradikals, während gleichzeitig die Löslichkeit in Wasser abnimmt. Mit Wasserdampf oder unter stark vermindertem Druck sind sie unzersetzt destillierbar. In Wasser sind sie wenig, in den meisten organischen Lösungsmitteln jedoch spielend leicht löslich [5]).

3. Durch Einwirkung verdünnter wäßriger Alkalien entstehen die normalen Alkalisalze der Diazofettsäuren [6]). Durch Säurezusatz selbst durch Kohlensäure in der Kälte werden diese sofort unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Konzentrierte Natronlauge bewirkt jedoch Polymerisation zum Natriumsalz der Bisdiazoessigsäure [7]).

4. Der Wasserstoff der Diazogruppe in den aliphatischen Diazoestern $\cdot CH\begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$ ist durch Alkalimetalle ersetzbar; sie sind schwache Säuren. Bei dieser durch wasserfreie Alkoholate bewirkten Substitution findet eine Isomerisation der Diazogruppe statt, indem sich Salze des iso-Diazoesters bilden.

---

[1]) v. Pechmann, B. 28, 856 (1895).

[2]) Bamberger und Renauld, B. 28, 1682 (1895); vgl. auch Thiele und Meyer, B. 29, 961 (1896).

[3]) Hantzsch und Lehmann, B. 35, 901 (1902).

[4]) E. Fischer, A. 199, 303 (1879); vgl. S. 885.

[5]) Curtius, J. pr. (2) 38, 406 (1888).

[6]) Curtius, l. c. 409.

[7]) Hantzsch und Silberrad, B. 33, 71 (1900).

$$COOR \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot K \\ \vdots \\ \diagdown N \end{matrix}$$ [1]).

Diese sind leicht zersetzliche Öle, die beim Erhitzen mit Säuren ihren Stickstoff nicht wie die normalen Diazoester abspalten [2]), sondern in Hydrazin und Oxalsäure zerfallen [3]).

$$COOH \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot H \\ \vdots \\ \diagdown N \end{matrix} + 2\,H_2O = COOH \cdot COOH + NH_2 \cdot NH_2.$$

Im Gegensatz zu den Diazoestern sind sie nicht imstande, mit Sulphiten additionelle Verbindungen zu bilden [4]).

Das **Diazomethan** ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Gas, das geruchlos ist und äußerst *giftige* Wirkung hat (Asthma, Schwindel, vorübergehende Beeinträchtigung des Erinnerungsvermögens). Das etwas dunkler gefärbte Diazoäthan ist im Verhalten von seinem Homologen nicht zu unterscheiden [5]). Das Phenyldiazomethan ist ein dunkel rotbraunes, schwach riechendes Öl, das bei raschem Erhitzen verpufft und nur unter stark vermindertem Druck ohne wesentliche Zersetzung destillierbar ist [6]).

Die **Metalldiazotate** sind ungemein zersetzliche kristallinische Verbindungen [7]).

### 3. Erkennung und quantitative Bestimmung.

Ebenso wie in der aromatischen [8]) dient auch in der aliphatischen Reihe die leichte Abspaltbarkeit des Diazostickstoffes beim Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser oder verdünnten Säuren sowohl zu deren qualitativen Erkennung als auch zur quantitativen Bestimmung. Der abgespaltene Stickstoff wird volumetrisch bestimmt [9]).

Bei ganz reinen Substanzen kann auch die Titration mit Jod erfolgreich verwandt werden [10]). Der Prozeß vollzieht sich nach der Gleichung:

$$ROOC \cdot CH \begin{matrix} \diagup N \\ \vdots \\ \diagdown N \end{matrix} + J_2 = ROOC \cdot CH \cdot J_2 + N_2.$$

**Quantitative Bestimmungen des Diazoessigesters.** Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Äther gelöst und zu einer Auflösung der abgewogenen Menge Diazoessigester in Äther aus einer Bürette zufließen gelassen, bis die zitronengelbe Farbe in rot umschlägt. Man erwärmt gegen Ende der Reaktion die zu titrierende Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Der Farbenumschlag läßt sich leicht erkennen. Die übrigbleibende Jodlösung wird in einem Kölbchen von bekanntem Gewicht vorsichtig abgedampft und das zurückbleibende Jod gewogen.

### 4. Ersatz der Diazogruppen durch andere Gruppen.

Die Reaktionen der fetten Diazoverbindungen haben eine lebhafte Ähnlichkeit mit denen der aromatischen Reihe. Hier wie dort findet meistens mit Leichtigkeit

---

[1]) Hantzsch und Lehmann, B. 34, 2508 (1901).
[2]) Vgl. Reaktionen der Diazoester S. 852.
[3]) Hantzsch und Lehmann, B. 34, 2509 (1901).
[4]) Hantzsch u. Lehmann, B. 34, 2509 (1901). [5]) v. Pechmann, B. 31, 2643 (1898).
[6]) Hantzsch und Lehmann, B. 35, 905 (1902).
[7]) Hantzsch und Lehmann, B. 35, 897 (1902). [8]) Vgl. S. 828.
[9]) Curtius, J. pr. (2) 38, 419 (1888); Ernst Müller, Apparat. Diss. Heidelberg 1904. [10]) Curtius, J. pr. (2) 38, 419 (1888).

Abspaltung des Diazostickstoffs und Substitution durch andere Gruppen statt. In der aliphatischen Reihe besteht jedoch entsprechend der zweifachen Verknüpfung der Diazostickstoffatome mit einem Kohlenstoffatom $\cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown N}$ zum Unterschied von der Benzolreihe naturgemäß die Tendenz, zwei einwertige Atome oder Radikale anstatt des Diazostickstoffes aufzunehmen; vgl. S. 847.

### 5. Reaktionen der Diazoester.

1. Anhaltendes Kochen mit viel Wasser oder verdünnten Säuren am Rückflußkühler bewirkt Ersatz der Diazogruppe durch H und die Hydroxylgruppe. Diazoessigester geht auf diese Weise quantitativ in Glykolsäureester über[1].

$$COOR \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown N} + H_2O = COOR \cdot CH_2 \cdot OH + N_2.$$

2. Kochen mit Alkoholen oder Phenolen führt zu den entsprechenden Äthern[2].

$$COOR \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown N} + C_2H_5 \cdot OH = \underset{\text{Äthylglykolsäureester}}{COOR \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5} + N_2.$$

Der in der aromatischen Reihe beobachtete Ersatz der Diazo- (Diazonium-) Gruppe durch Wasserstoff findet also in der aliphatischen Reihe kein Gegenstück[3].

3. Acylderivate der Glykolsäureester entstehen in äußerst heftiger Reaktion beim Kochen von Diazoestern mit organischen Säuren.

$$COOR \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown N} + CH_3COOH = \underset{\text{Acetylglykolsäureester}}{COOR \cdot CH_2O \cdot CO \cdot CH_3} + N_2\ ^{4)}.$$

4. Ungemein lebhaft reagieren die Diazoester mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren, wobei einfach halogenisierte Fettsäureester entstehen, indem das Wasserstoffatom des Halogenwasserstoffs die eine, das Halogenatom die andere freiwerdende Affinität des Essigsäurerestes sättigt.

$$COOR \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown N} + HCl = \underset{\text{Chloressigester}}{COOR \cdot CH_2 \cdot Cl} + N_2.$$

In quantitativer Ausbeute erhält man den **Chloressigsäureäthylester,** wenn man die in 3—4 Volumen absolutem Äther gelöste Diazoverbindung mit Salzsäuregas behandelt, bis die Flüssigkeit völlig entfärbt ist. Man schüttelt mit einigen Tropfen Sodalösung, trocknet und rektifiziert.

5. Diazoessigsäureäthylester gibt jedoch mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure Diglykolsäureäthylester:

$$2\,COOC_2H_5 \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N}{\diagdown N} + H_2O = O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5}{\diagdown CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5} + N_2\ ^{5)}$$

Die Einwirkung der Halogene selber führt aus dem oben (S. 851) angeführten Grunde zu Dihalogenderivaten.

---

[1]) Curtius, J. pr. (2) 38, 423 (1888).
[2]) Curtius, J. pr. [2] 38, 424 (1888); E. Buchner, B. 27, 3250 (1894).
[3]) Vgl. S. 829. [4]) Curtius, J. pr. (2) 38, 427.
[5]) Curtius, J. pr. (2) 38, 431.

$$COOC_2H_5 \cdot CH\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix} + J_2 = COOC_2H_5 \cdot CH\begin{matrix}J\\ \\ J\end{matrix} + N_2$$ [1])

Dijodessigsäureäthylester

6. Mit aromatischen Aminen setzen sich die Diazoester zu den entsprechenden sekundären Basen um.

$$COOR \cdot CH\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix} + NH_2 \cdot C_6H_5 = COOR \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + N_2.$$

Anilidoessigester

7. Mit manchen Aldehyden bilden sie unter Stickstoffabspaltung Ketonsäureester.

$$COOR \cdot CH\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix} + C_6H_5 \cdot COH = COOR \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + N_2$$ [2]).

Benzaldehyd — Benzoylessigester

8. Der Ersatz der Diazogruppe durch die Amidogruppe, also die Regenerierung des ursprünglichen Amins, wird in der aliphatischen Reihe durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig durchgeführt; als Zwischenprodukte entstehen dabei die Hydrazinverbindungen [3]).

$$COOR \cdot CH\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix} + 2\,H_2 = COOR \cdot CH \cdot NH \cdot NH_2.$$

Amidoglykokollester (Hydrazinessigester)

9. Die Ester ungesättigter Säuren wie die der Akrylsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure, Zimtsäure usw. reagieren mit den Diazoessigestern unter Bildung der gut kristallisierenden Pyrazolindikarbonsäureester, die beim Erhitzen in Stickstoff und Trimethylendikarbonsäureester zerfallen [4]).

10. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vereinigt sich der Diazoessigester in der Hitze unter Entwicklung des gesamten Stickstoffes zu Derivaten eines bizyklischen Systems, den Benzotrimethylen- oder Norkaradiënkarbonsäurestern [5]).

$$\begin{matrix}CH - CH - CH\\ \| \qquad\qquad \|\\ CH - CH - CH\end{matrix} + N_2CHCOOR = \begin{matrix}CH = CH - CH\\ | \qquad\qquad |\\ CH = CH - CH\end{matrix}\!\!>CHCOOR + N_2.$$

## 6. Reaktionen des Diazomethans.

1. Das Diazomethan wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Methylalkohol zerstört [6]).

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix} + H_2O = CH_3OH + N_2.$$

Gegen Alkohol ist es bedeutend beständiger.

---

[1]) Curtius, J. pr. [2] 38,433 (1888); vgl. quantitative Best. S. 851.

[2]) Buchner und Curtius, B. 18, 2371 (1885); Schlotterbeck, B. 40, 3000 (1907); B. 42, 2565 (1909); vgl. dieses Werk, 2. Bd. 341.

[3]) Curtius, J. pr. (2) 38, 440 (1888); Curtius und Jay, J. pr. [2] 39, 31 (1889).

[4]) E. Buchner, Fritsch, Papendiek, Witter, A. 273, 215 (1893).

[5]) Buchner und Curtius, B. 18, 2377 (1885); Buchner und Delbrück, A. 358, 1 (1907).

[6]) v. Pechmann, B. 27, 1888 (1894).

2. Es ist ein energisches Methylierungsmittel. Vgl. 2. Bd. S. 340. Phenole werden schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Anisole verwandelt,

$$C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5O \cdot CH_3,\ \text{vgl. 2. Bd. S. 340,}$$

primäre aromatische Amine in die entsprechenden sekundären Basen.

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right. + \underset{\text{Toluidin}}{NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3} = \underset{\text{Methyltoluidin}}{CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3} + N_2.$$

Mit organischen und mit anorganischen Säuren bildet es die entsprechenden Methylester [1]).

3. Mit Salzsäure entsteht sogleich Chlormethyl

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right. + HCl = CH_3Cl + N_2,$$

mit Jod Methylenjodid, und zwar quantitativ, so daß der Gehalt einer Diazolösung durch Titration mit Jod festgestellt werden kann [2]),

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right. + J_2 = CH_2J_2 + N_2,$$

mit Blausäure Acetonitril [3]) und Karbylamin [4]). $CH_2N_2 + C \vdots NH = CH_3N \vdots C + N_2$.

4. Mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden reagiert das Diazomethan unter Bildung von Alkyl- und Arylmethylketonen [5]).

$$\underset{\text{Önanthol}}{C_6H_{13} \cdot COH} + CH_2\left\langle\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right. = C_6H_{13} \cdot CO \cdot CH_3 + N_2.$$

5. Mit Acetylen unter Bildung von Pyrazol [6])

$$\begin{matrix}CH\\ |||\\ CH\end{matrix} + \begin{matrix}N\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!N \longrightarrow \begin{matrix}CH \cdot NH\\ \|\\ CH - N\end{matrix}\!\!>\!N.$$

6. Mit Äthylen vereinigt es sich zu Pyrazolin [7]).

7. Mit Fumarsäuremethylester verbindet es sich zu Pyrazolin-4,5-Dikarbonsäureester [8]).

$$\begin{matrix}COOCH_3 \cdot CH\\ \|\\ COOCH_3 \cdot CH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2\\ |\\ N\end{matrix}\!\!>\!N = \begin{matrix}COOCH_3 \cdot CH - CH\\ \qquad\quad | \qquad\ \ \|\\ COOCH_3 \cdot CH \quad N\\ \qquad\qquad \diagdown\diagup\\ \qquad\qquad NH\end{matrix}$$

## II. Mono-diazoamidogruppe.

$-N:N \cdot NH-$.

**Sie enthält eine Kette von drei Stickstoffatomen und wird durch direkte Verknüpfung einer Diazogruppe $\cdot N:N \cdot$ mit dem Stickstoff eines Amins gebildet. Die Gruppe ist zweiwertig.**

---

[1]) v. Pechmann, B. 28, 858 (1895). [2]) v. Pechmann, B. 27, 1890 (1894).
[3]) v. Pechmann, B. 28, 857 (1895). [4]) Peratoner u. Palazzo, C. 1908, I, 21 (1908).
[5]) Schlotterbeck, B. 40, 481 (1907); B. 42, 2559 (1909).
[6]) v. Pechmann, B. 31, 2950 (1898). [7]) Azzarello, C. 1905, II, 1236 (1905).
[8]) v. Pechmann, B. 27, 1890 (1894).

Je nachdem nun auf diese Weise durch Vermittlung des Stickstoffes

1. zweiaromatische Reste $Ar \cdot N:N \cdot NH \cdot Ar$ oder
2. ein aromatischer mit einem aliphatischen $Ar \cdot N:N \cdot NH \cdot R$ oder endlich
3. zwei aliphatische Reste $R \cdot N:N \cdot NH \cdot R_1$ miteinander verbunden sind,

unterscheidet man *aromatische, gemischte und aliphatische Diazoamidoverbindungen.*

## 1. Bildung
### a) von aromatischen Diazoamidoverbindungen.

1. Bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen eines primären oder sekundären aromatischen oder aliphatischen Amins auf die entsprechende Menge eines Diazoniumsalzes [1]) in neutraler oder essigsaurer Lösung.

$$\underset{\text{Benzoldiazoniumchlorid}}{C_6H_5 \cdot \overset{\displaystyle N \cdot Cl}{\underset{\displaystyle N}{\vdots}}} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} = \underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5} + HCl.$$

Nicht selten entstehen jedoch die isomeren Amidoazoverbindungen [2]).

**Darstellung von Diazoamidobenzol** [3]). 10 g frisch destilliertes Anilin werden in einer Mischung von 100 ccm Wasser und der für $2^1/_2$ Mol. berechneten Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotiert [4]). Schon vorher hat man sich eine Lösung von 10 g Anilin in 50 g Wasser und der gerade theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure dargestellt, welche man, nachdem sie durch Eiswasser gut abgekühlt ist, unter Umrühren zur Diazoniumsalzlösung hinzugibt. Zu dieser Mischung fügt man nun die abgekühlte Lösung von 50 g kristallisiertem Natriumacetat in möglichst wenig Wasser. Nach halbstündigem Stehen filtriert man das abgeschiedene Diazoamidobenzol an der Saugpumpe ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach, preßt es auf einem Tonteller gut ab und kristallisiert es aus Ligroin (Sdp. 70—100°) um. Ausbeute fast theoretisch.

Man kann die Kondensation auch in alkoholischer, mit Natriumacetat versetzter Lösung vornehmen [5]).

Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei der Reaktion zwischen Aminen und Diazoniumsalzen, wie z. B. zwischen (I) Benzoldiazoniumchlorid und p-Toluidin einerseits und zwischen (II) p-Toluoldiazoniumchlorid und Anilin andrerseits nur ein und dieselbe Diazoamidoverbindung erhalten wird, während man nach den folgenden Gleichungen die Entstehung zweier Isomeren erwarten sollte.

$$\text{(I)}\quad C_6H_5 \cdot \overset{\displaystyle N \cdot Cl}{\underset{\displaystyle N}{\vdots}} + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + HCl$$

$$\text{(II)}\quad CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\displaystyle N \cdot Cl}{\underset{\displaystyle N}{\vdots}} + NH_2 \cdot C_6H_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Vielleicht läßt sich diese Erscheinung durch ein intermediäres Zwischenprodukt, z. B. von der Formel

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot \overset{b}{Cl \cdot N \cdot H} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \quad (a)$$

[1]) Vgl. auch S. 838.

[2]) Vgl. Azogruppe S. 870; Grieß, B. 10, 388 (1877); 15, 2195 (1882); Bernthsen und Gorke, B. 20, 925 (1887); Bamberger, B. 24, 1647 (1891); Menton, A. 263, 333 (1891); H. Mehner, J. pr. II, 65, 401 (1902).

[3]) Gattermann, Die Praxis d. organ. Chemikers, S. 231 (1909).

[4]) Vgl. S. 815. [5]) Bamberger, B. 28, 839 (1895).

erklären, aus welchem, je nachdem das eine oder das andere Wasserstoffatom abgespalten wird, nur eine bestimmte Diazoamidoverbindung entsteht[1]).

Es scheint, daß sich die Imidogruppe mit Vorliebe an das negativere Radikal (das $NO_2$ oder Br enthält) bindet[2]).

2. Durch die Einwirkung von Alkalinitriten auf Salze der primären Amine bei Abwesenheit von Mineralsäuren.

$$2\,C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + KNO_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5 + KCl + HCl + 2\,H_2O.$$

3. Durch Einleiten eines schwachen Stromes von salpetrigsauren Dämpfen[3]) in eine gekühlte Lösung von Aminen in Alkohol[4]). Das dabei primär gebildete Isodiazohydrat

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + O:NOH = H_2O + \underset{\text{Isodiazobenzolhydrat}}{C_6H_5N:NOH}$$

vereinigt sich sofort mit einem zweiten Molekül der Aminbase[4]):

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH + NH_2 \cdot C_6H_5 = \underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5} + H_2O.$$

Auch Amylnitrit[5]) kann an Stelle der salpetrigen Säure Verwendung finden.

4. Auch die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Nitrosaminen auf primäre Amine Diazoamidoderivate entstehen, findet jedenfalls ihre Erklärung in der Abspaltung von salpetriger Säure aus der Nitrosaminverbindung.

Löst man z. B. Diphenylnitrosamin und p-Toluidin in Ligroin unter Erwärmen und läßt bei Sommertemperatur eine Woche stehen, so scheidet sich in zentimeterlangen Nadeln Diazoamidotoluol ab[6]).

Aus Nitrosoaniliden, das sind Nitrosamine, welche ein Säureradikal enthalten, und primären Aminen entstehen — jedoch durch einen direkten Kondensationsprozeß — unter Abspaltung der Azylgruppen Diazoamidoverbindungen[7]).

$$\underset{\text{Acetylphenylnitrosamin}}{C_6H_5N(CO \cdot CH_3)NO} + \underset{\text{p-Toluidin}}{NH_2 \cdot C_7H_7} = C_6H_5 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_7H_7 + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}.$$

5. Das einfache Diazobenzolamid (Phenyltriazen) $C_6H_5N:N \cdot NH_2$ hat sich durch Reduktion von Diazobenzolimid $C_6H_5N\langle{N \atop N}$ in einer starken Kältemischung mittels einer Lösung von Zinnchlorür in Äther, in welchen Salzsäuregas eingeleitet worden war, gewinnen lassen[8]).

## b) Von gemischten Diazoamidoverbindungen.

1. Durch eine ähnliche Umsetzung, wie sie auf S. 855 für die Darstellung von Diazoamidobenzol aus Diazoniumchlorid und Anilin beschrieben worden ist, sind auch die

---

[1]) V. Meyer, B. 14, 2447 (1881); 21, 1016, 3004 (1888).
[2]) H. Goldschmidt, B. 21, 2578 (1888). [3]) Vgl. S. 816.
[4]) Grieß, A. 121, 258 (1862); Bamberger, B. 28, 828 (1895).
[5]) V. Meyer und Ambühl, B. 8, 1074, Fußnote (1875); Haller und Guyot, C. r. 116, 354 (1893). Über die Darstellung von Amylnitrit vgl. dieses Werk 2. Bd. S. 30.
[6]) v. Pechmann und Frobenius, B. 27, 655 (1894).
[7]) v. Pechmann und Frobenius, B. 27, 657 (1894).
[8]) Dimroth, B. 40, 2377 (1907).

von den *sekundären* aliphatischen Aminen sich ableitenden gemischten Diazoamidoverbindungen bequem herstellbar[1]).

Von den *primären* Aminen mit aliphatischem Charakter reagieren jedoch nur die Benzylaminbasen mit den Diazoniumsalzen glatt in der angegebenen Weise.

Die aus Methylamin und Äthylamin zuerst ebenfalls gebildeten Diazoaminokörper haben hingegen die Tendenz, sich sofort mit einem zweiten Molekül des Diazoniumsalzes zu Dis-diazoaminoverbindungen[2]) zu vereinigen[3]).

Um dennoch etwas von der gemischten Diazoamidoverbindung isolieren zu können, läßt man die mit Sodalösung genau neutralisierte Diazoniumsalzlösung ganz langsam unter heftigem Turbinieren in die Aminlösung fließen, die vorher mit Sodalösung und einer reichlichen Menge fein gemahlenen Eises versetzt und mit viel Äther überschichtet wurde.

Auf diese Weise wird das Mono-Diazoamidoderivat sofort der wäßrigen Schicht entzogen und nach Möglichkeit die Bildung der Bisdiazoaminoverbindung verhindert[4]).

2. Zur Darstellung gemischter Diazoamidoverbindungen verwendet man jedoch viel besser ein anderes Verfahren, das in der Einwirkung von **magnesiumorganischen Verbindungen auf Diazoimidokörper** (Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure $N_3H$) und Zersetzung der hierbei entstehenden magnesiumhaltigen Zwischenprodukte mit Wasser besteht[5]).

$$\underset{\text{Diazobenzolimid}}{C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Methylmagnesiumjodid}}{J \cdot Mg \cdot CH_3} = C_6H_5 \cdot N \cdot (MgJ) \cdot N : N \cdot CH_3$$

$$C_6H_5 \cdot N \cdot (MgJ) \cdot N : N \cdot CH_3 + H_2O = \underset{\text{Diazobenzolmethylamid = Methylphenyltriazen}}{C_6H_5N : N \cdot HN \cdot CH_3} + Mg \cdot J \cdot OH$$

Natürlich hat diese Methode auch bei der Darstellung von aromatischen Diazoamidoverbindungen Erfolg (z. B. bei Verwendung von Phenylmagnesiumbromid und Diazobenzolimid entsteht Diazoamidobenzol), doch nur für die gemischten Diazoamidoverbindungen gewinnt sie präparative Bedeutung.

**Darstellung von Diazobenzol-methylamid**[6]). In eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid läßt man die molekulare Menge Diazobenzolimid, verdünnt mit dem gleichen Volumen absolutem Äther, so langsam einfließen, daß durch die Reaktionswärme der Äther eben in gelindem Sieden bleibt. Hierauf kocht man zur Vollendung der Reaktion noch zirka eine halbe Stunde. Diese Lösung wird sodann sehr langsam und unter heftigem Umrühren in überschüssige, mit Ammoniak versetzte und mit etwas Äther überschichtete Chlorammoniumlösung eingegossen, deren Temperatur durch Einwerfen von Eis bei oder unter 0° gehalten wird. Man verwendet auf 23,8 g Diazobenzolimid etwa 250 ccm einer 25%igen Chlorammoniumlösung und 25 ccm 25%iges Ammoniak. Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß der beim Vermischen der beiden Schichten sich abscheidende Niederschlag von Magnesiumhydroxyd durch Umrühren rasch in Lösung gebracht wird, ehe neue Portionen der Ätherlösung eingetragen werden.

Hierauf hebt man die ätherische Schicht ab, trocknet mit geglühtem Natriumsulfat und destilliert den Äther auf einem Wasserbad, dessen Temperatur 45° nicht übersteigen soll, ab. Den letzten Rest Äther verdampft man durch einen Strom trockner Luft. Der noch flüssige Rückstand wird in möglichst wenig warmem Petroläther gelöst. Beim Einstellen in Eis kristallisiert die Diazoaminoverbindung in prächtigen Kristallen. Ausbeute 75% der Theorie.

---

[1]) Bayer und Jäger, B. 8, 148, 893 (1875); Wallach, A. 235, 233 (1886); vgl. auch S. 838. [2]) Vgl. S. 862.

[3]) H. Goldschmidt und Holm, B. 21, 1016 (1888); Goldschmidt und Badl, B. 22, 933 (1889). [4]) O. Dimroth, B. 38, 2329 (1905).

[5]) O. Dimroth, B. 36, 909 (1903); O. Dimroth, M. Eble und W. Gruhl, B. 40, 2390 (1907). [6]) O. Dimroth, B. 36, 909 (1903) und B. 38, 670 (1905).

### c) Von aliphatischen Diazoamidoverbindungen.

Nach der gleichen Methode (vgl. S. 857) haben sich auch rein aliphatische Diazoaminoderivate und der einfachste Repräsentant der aliphatischen Diazoaminoreihe, das Diazoaminomethan $CH_3 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3$, gewinnen lassen[1]).

$$\underset{\text{Methylazid}^{2)}}{CH_3N_3} + CH_3 \cdot Mg \cdot J = CH_3 \cdot N:N \cdot N(CH_3)Mg \cdot J$$

$$CH_3 \cdot N:N \cdot N(CH_3)MgJ + H_2O = CH_3 \cdot N:N \cdot NH \cdot CH_3 + MgJ \cdot OH.$$

Da dieser Körper mit den Ätherdämpfen flüchtig ist, gelingt es jedoch nicht, ihn in der beim Phenylmethyltriazen (Diazobenzolmethylamid) angegebenen Weise zu isolieren.

Die Isolierung gelingt bloß über die Kuproverbindung $CH_3 \cdot N:N \cdot N \cdot (Cu) \cdot CH_3$, die man durch Schütteln der ätherischen Lösung des Triazens mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erhält. Aus ihr gewinnt man das Diazoamidomethan mittels Diazoamidobenzol, das als stärkere Säure die aliphatische Verbindung verdrängt.

$$(CH_3)_2N_3Cu + (C_6H_5)_2N_3H = (CH_3)_2N_3H + (C_6H_5)_2N_3Cu.$$

**Darstellung von Diazoamidomethan aus dem Kupfersalz mittels Diazoamidobenzol.** Man verfährt in der Weise, daß die beiden Substanzen in feingepulvertem Zustand und absolut trocken in genau äquivalenter Menge innig gemischt und aus einem Fraktionierkölbchen aus einem Glyzerinbad, dessen Temperatur langsam auf 100° gesteigert wird, bei einem Druck von 200 mm destilliert werden. In der durch eine Kältemischung gekühlten Vorlage sammelt sich das Triazen in quantitativer Ausbeute.

## 2. Eigenschaften.

1. Die **aromatischen Diazoamidoverbindungen** sind gelb gefärbte kristallinische Substanzen. Sie sind in Wasser und in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol, Benzol, Ligroin und andren organischen Lösungsmitteln mehr oder minder löslich und aus ihnen unzersetzt umkristallisierbar. Manche können auch durch Digerieren mit **alkoholischer Schwefelammoniumlösung** gereinigt worden[3]).

2. Der Wasserstoff der Iminogruppe $N:N \cdot NH$ verhält sich genau wie ein sekundärer Aminwasserstoff und ist durch Metalle vertretbar[4]) (vgl. Aminogruppe).

Es sind aber auch sehr unbeständige Platindoppelsalze[5]) bekannt, z. B. $(C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_5HCl)_2PtCl_4$,

3. Großen Wert für die Ermittlung der Konstitution der Diazoamidoverbindungen besitzen ihre **Harnstoffderivate,** die bei ihrer Umsetzung mit Phenylisozyanat entstehen[6]), z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} \underset{\text{Phenylisozyanat}}{C_6H_5 \cdot N:CO} + \\ \left.\begin{array}{l} CH_3 \cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \cdot N:N \end{array}\right\rangle NH \\ \text{Diazobenzol-p-amidotoluol} \end{array}\right\} = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot NH \diagdown \\ \left.\begin{array}{l} CH_3 \cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \cdot N:N \end{array}\right\rangle N \diagup CO \end{array}$$

---

[1]) O. Dimroth, B. 39, 3908 (1906). [2]) Dimroth u. Wislicenus, B. 38, 1573 (1905).

[3]) Bernthsen und Goske, B. 20, 928 (1887).

[4]) Grieß, A. 37, 53, Fußnote (1866); Meldola und Streatfield, Soc. 49, 627 (1886); B. 27, 2202 (1894); Bamberger, B. 27, 1952, 2599 (1894); Beckh und Tafel, ibid. 2315 (1894). [5]) Grieß, A. 121, 261, 270, 277 (1862).

[6]) Goldschmidt und Holm, B. 21, 1016 (1888); Goldschmidt und Bardach, B. 25, 1359 (1892); v. Pechmann, B. 28, 874 (1895); Schraube und Fritsch, B. 29, 288 (1896).

4. Die Diazoaminokörper besitzen in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den Diazoniumsalzen (S. 824), doch sind sie sehr viel stabiler und weniger reaktionsfähig als diese; sie zeigen auch nur geringe Explosivität und verpuffen erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

5. Zum Unterschied von den Diazoniumsalzen färben sie sich in alkoholischer Lösung nicht auf Zusatz von m-Phenylendiamin; auf Zusatz von Essigsäure tritt jedoch infolge Bildung eines Chrysoidins tief orangerote Färbung ein [1]).

6. Die meisten **gemischten und die aliphatischen Diazoamidoverbindungen** sind farblose kristallinische Substanzen; das einfachste Glied der Reihe, das Diazoamidomethan, ist ein farbloses, mit Wasser- und Ätherdämpfen leicht flüchtiges Öl, das erst bei $-12^0$ erstarrt. Sie sind viel reaktionsfähiger und labiler als die aromatischen Vertreter der Körperklasse [2]).

## 3. Quantitative Bestimmung.

a) Auch bei den Diazoamidoverbindungen wird, ähnlich wie bei den Diazoniumsalzen [3]), die Abspaltbarkeit des Diazostickstoffes beim Kochen mit Säuren zur quantitativen Bestimmung benutzt.

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O = C_6H_5OH + C_6H_5NH_2 + N_2.$$

Man führt sie am besten nach folgendem Verfahren (Abb. 23) durch [4]):

**Bestimmung des Diazostickstoffs.** Ein nicht zu dünnwandiges Reagenzrohr von ca. 10—12 ccm Länge und 3 cm Durchmesser ist mit einem dreifach durchbohrten, gut schließenden Gummistopfen verschlossen. Durch ihn führen zwei Glasröhren, die eine a zum Eudiometer; sie ist dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten, die andere b besitzt am Ende einen Dreiweghahn, dessen einer Weg zum Kippschen Kohlensäureentwicklungsapparat, dessen anderer zu einer Wasserstrahlpumpe führt. Das Rohr b ist ebenfalls unter dem Gummistopfen abgeschnitten. Durch die dritte Bohrung ragt das zu einer feinen Spitze ausgezogene Ansatzrohr eines mit einem gut schließenden Hahn versehenen Tropftrichters in das Innere des Gefäßes hinein. Vor der Analyse bringt man die Substanz auf den Boden des Entwicklungsgefäßes, füllt das Ansatzrohr des Tropftrichters bis wenig über den Hahn mit ausgekochtem Wasser (um sicher zu sein, daß am Hahn luftdichter Verschluß vorhanden ist), setzt direkt an dem Ende von a auf den zum Eudiometer führenden Gummischlauch einen Quetschhahn und pumpt durch b die Luft aus, so gut als es eine Wasserstrahlluftpumpe in kurzer Zeit zu leisten vermag. Dann stellt man den Doppelhahn um und läßt $CO_2$ in den Apparat treten, pumpt wieder leer und läßt abermals Kohlensäure eintreten. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operationen ist nur noch in dem zum Eudiometer führenden Schlauch


Abbildung 23.
Kohlensäureentwicklungsapparat nach Kipp.

[1]) O. N. Witt, B. 10, 1309 (1877); Friswell und Green, Soc. 47, 923 (1885); vgl. auch über Färbungen mit eisessigsaurem α-Naphtylamin, Bamberger, B. 28, 839, Fußnote (1895).

[2]) Dimroth, B. 36, 909 (1903); 38, 670, 2328 (1905); 39, 3905 (1906).

[3]) Vgl. S. 828. [4]) Mehner, J. pr. (2) 63, 305 (1901).

Luft vorhanden. Man treibt sie nach dem Öffnen des Quetschhahnes durch einen raschen Kohlensäurestrom aus und überzeugt sich schließlich, daß das entweichende Gas vollständig von Kalilauge absorbiert wird. Nunmehr schließt man den Hahn an b, beschickt den Tropftrichter mit starker Salzsäure und läßt von dieser so viel in den Apparat eintreten, daß sie denselben zu ungefähr $^1/_5$ seines Volumens erfüllt. Man erhitzt nun rasch zum Sieden. Die Stickstoffentwicklung ist bald beendet. Um das Gas aus dem Entwicklungsgefäß in das Eudiometer überzutreiben, läßt man am besten ausgekochtes Wasser aus dem Tropftrichter zulaufen, bis der Apparat fast vollständig davon erfüllt ist. Den Gasrest treibt man noch durch einen Strom von Kohlensäure über, was in wenigen Augenblicken geschehen ist. Bei sorgfältigem Arbeiten läßt die Methode die Genauigkeit einer Dumasschen Stickstoffbestimmung leicht erreichen, wenn nicht übertreffen.

b) Ein anderes quantitatives Verfahren beruht auf der Titration der Diazoamidokörper mit Brom [1], das in folgender Weise auf sie einwirkt.

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5} + 6\,Br = \underset{\text{Benzoldiazoniumbromid}}{C_6H_5 \cdot \overset{\displaystyle N}{\vdots} \cdot Br} + \underset{\text{Tribromanilin}}{C_6H_2Br_3NH_2} + 2\,HBr.$$

Man löst zu diesem Zwecke die zu untersuchende Substanz in Eisessig, versetzt mit Salzsäure und Bromkaliumlösung und titriert mit Bromatlösung bis zur bleibenden Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier. Es wird gerade soviel Brom verbraucht als zur Bildung von Tribromanilin und des Diazoniumsalzes erforderlich ist. Der Endpunkt ist sehr gut erkennbar.

### 4. Austausch der Diazoamidogruppe gegen andere Radikale und Elemente.

Wie S. 859 bereits angedeutet, kann man die Eliminierung und Substitution der Diazoaminogruppe in vielen Fällen unter ganz ähnlichen Bedingungen wie bei der Diazoniumgruppe bewirken.

So findet:

1. beim Kochen der Diazoamidoverbindungen mit Wasser oder verdünnten Säuren Phenolbildung statt,

$$C_6H_5N:N \cdot NH \cdot C_6H_5 + HOH = C_6H_5 \cdot OH + \underset{\text{Phenylamin}}{NH_2 \cdot C_6H_5} + N_2.$$

Doch zeichnen sich manche Derivate durch große Widerstandsfähigkeit aus [2].

2. Durch Erwärmung von Diazoamidobenzol für sich, in Paraffin [3]) oder in Anilin [4]) entstehen Diphenylderivate.

Im letzteren Fall erhält man sogar 50% der verbrauchten Anilinmenge an o- und p-Amidodiphenyl

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5 = N_2 + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5.$$

3. Beim Kochen mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren findet ein Ersatz der Diazoamidogruppe gegen Halogen statt. Präparative Bedeutung gewinnt diese Umsetzung für die aromatischen Fluorverbindungen [5]).

Auch durch Erhitzen der Diazoamidoverbindungen mit Kupferchlorür und Salzsäure (Sandmeyersche Reaktion, S. 835) kann die Substitution erfolgen.

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + HCl = C_6H_5Cl + C_6H_5 \cdot NH_2 + N_2.$$

Durch bloßes Stehenlassen mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte werden sie häufig bloß in das Diazoniumchlorid und das Aminsalz zerlegt [6]).

---

[1]) Vaubel, Z. Ang. 15, 1210 (1902).
[2]) Zettel, B. 26, 2471 (1893); Herschmann, B. 27, 767 (1894).
[3]) Heusler, A. 260, 229 (1890). [4]) Hirsch, B. 25, 1974 (1892).
[5]) Vgl. S. 838.
[6]) Meldola und Streatfield, Soc. 51, 434 (1887); 55, 412 (1889).

4. Da die Diazoamidoverbindungen so glatt durch Säuren in der angegebenen Weise gespalten werden, ist es leicht verständlich, daß sie durch salpetrige Säure bei Gegenwart von Säuren völlig in Diazoniumsalze übergehen.

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + HNO_2 + 2\,HCl = 2\,C_6H_5 \cdot \underset{\overset{\vdots}{N}}{N} \cdot Cl + 2\,H_2O.$$

5. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit schwefliger Säure wird die Diazoamidogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt.

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O = C_6H_5 \cdot SO_3H + C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_3 + N_2.$$

6. Die Azogruppe läßt sich an Stelle der Diazoamidogruppe einführen, wenn man Phenole oder Metadiamine auf Diazoamidoverbindungen einwirken läßt[2]).

$$C_6H_5N : N . NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5OH = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH + NH_2 \cdot C_6H_5.$$

7. Die Verwandlung der Diazoamidogruppe in die Azogruppe findet auch durch eine merkwürdige Umlagerung statt, bei welcher die wichtigen, der ursprünglichen Verbindung isomeren Amidoazokörper entstehen[3]).

Die Reaktion wird am besten durch Erwärmen der Diazoaminoverbindung mit dem Gemisch eines Amins und dessen Chlorhydrates bewirkt.

$$C_6H_5N : N \cdot \boxed{NH \cdot C_6H_5 + H \cdot} C_6H_4NH_2 = C_6H_5N : N \cdot C_6H_4NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2.$$

Bei unbesetzter Parastellung des Amins entstehen Paraamidoazoverbindungen.

$CH_3C_6H_4$—NH·N:N—$C_6H_4CH_3$ → $CH_3C_6H_4$—N:N—$C_6H_3(CH_3)$—$NH_2$

o-Diazoamidotoluol → o-Toluil-p-azo-o-toluidin

Ist jedoch die Parastellung substituiert, so bilden sich Orthoamidoazokörper.

$CH_3C_6H_4$—NH·N:N—$C_6H_4CH_3$ → $C_6H_3(NH_2)(CH_3)$N:N—$C_6H_4CH_3$

p-Diazoamidotoluol → p-Toluidin-o-azo-p-toluol

**Darstellung von Amidoazobenzol[4]).** Zu einer Mischung von 10 g kristallisiertem und feingepulvertem Diazoamidobenzol mit 5 g pulverisiertem salzsaurem Anilin fügt man 25 g frisch destilliertes Anilin und erhitzt das Gemisch unter öfterem Umrühren eine Stunde auf dem Wasserbade auf ca. 45°. Man versetzt dann das Reaktionsgemisch mit Wasser und fügt ihm so lange verdünnte Essigsäure zu, bis alles Anilin in Lösung gegangen und der ungelöst gebliebene Niederschlag vollkommen fest geworden ist. Dieser wird filtriert, mit Wasser gewaschen, in einer großen Schale mit viel Wasser erhitzt und so lange allmählich

---

[2]) Heumann und Oekonomides, B. 20, 372, 904 (1887); O. N. Witt, B. 10, 1309 (1877); Friswell und Green, Soc. 47, 923 (1885).

[3]) Kekulé, Zeitschrift f. Chemie 1866, 689; Friswell und Green, l. c. 917 (1885); Goldschmidt und Bardach, B. 25, 1347 (1892).

[4]) Gattermann, Praxis d. org. Chemiker 1909, 233.

mit Salzsäure versetzt, bis der größte Teil des Niederschlages in Lösung gegangen ist. Aus dem Filtrat kristallisiert das salzsaure Amidoazobenzol aus. Mittels verdünntem Ammoniak scheidet man die Base aus dem Salz ab und kristallisiert sie durch Lösen in warmem Alkohol und Zusatz von Wasser um. Ausbeute 6—8 g.

## III. Dis-diazoamidogruppe $\begin{matrix}-N:N\\-N:N\end{matrix}\!\!>NH.$

**Sie enthält eine Kette von fünf Stickstoffatomen und wird durch direkte Verknüpfung zweier Diazogruppen mit dem Stickstoffatom eines Amins gebildet. Die Gruppe ist zweiwertig.**

### a) Entstehung.

1. Bei der Einwirkung von Methyl-, Äthyl- und Allylamin auf Diazoniumsalze (S. 814) [1].

$$3\,CH_3\cdot NH_2 + 2\,C_6H_5\cdot \overset{}{\underset{\underset{N}{\vdots}}{N}}\cdot Cl = 2\,CH_3\cdot NH_2\cdot HCl + CH_3N\!<\!\begin{matrix}N:N\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

2. In alkalisch-alkoholischer Lösung reagieren zwei Moleküle Diazoniumsalz mit einem Molekül eines Amins ebenfalls unter Bildung der Disdiazoamidoverbindung.

$$2\,CH_3\cdot C_6H_4\cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N}\cdot Cl + CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + 2\,HCl.$$

**Darstellung von Dis-p-diazotoluol-p-toluid** [2]. 1 Teil p-Toluidin (1 Mol.) wird in der 15—20 fachen Menge Methylalkohol gelöst, mit einer Auflösung von 0,5—0,7 Teilen Natrium (2—3 Atome) in Holzgeist versetzt und zu der eiskalt gehaltenen Mischung allmählich eine Lösung von 3 Teilen reinem p-Toluoldiazoniumchlorid (2 Mol.) in Holzgeist gegeben. Der gelbe kristallinische Niederschlag wird abgesaugt und zuerst mit Methylalkohol und dann mit Äther gewaschen. Ausbeute sehr gut.

3. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von einer methyl-alkoholischen Lösung von 1 Mol. p-Toluoldiazoniumchlorid auf 1 Mol. p-Diazoamidotoluol in Holzgeist, dem man zwei bis drei Teile Natrium zugesetzt hat [3].

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N}\cdot Cl + CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}\!\!>NH\cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{C_6H_4}$$

4. In alkalisch-alkoholischer Lösung reagieren Nitrosoacet- oder Nitrosobenzanilide mit Anilin unter Bildung der Dis-diazoamidoderivate [4], während ohne Alkalizusatz die Diazoamidokörper entstehen [5].

---

[1] Goldschmidt und Holm, B. 21, 1025 (1888); Goldschmidt und Badl, B. 22, 933 (1889).
[2] v. Pechmann und Frobenius, B. 27, 705 (1894).
[3] v. Pechmann und Frobenius, ibid. und B. 28, 170 (1895).
[4] v. Pechmann und Frobenius, B. 27, 703 (1894).
[5] Vgl. S. 856.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CH_3}{NO} \\ C_6H_5 \cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{CO \cdot CH_3} \end{array} + NH_2 \cdot C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N:N \\ C_6H_5 \cdot N:N \end{array}\!\!>\!N \cdot C_6H_5 + 2\,C_2H_4O_2$$

5. Endlich entstehen aus manchen Diazoniumsalzen, wenn man sie in einer konzentrierten Lösung bei 0° in viel überschüssiges, möglichst konzentriertes Ammoniak eintropfen läßt, Disdiazobenzolimide[1]).

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N:N \\ C_6H_5 \cdot N:N \end{array}\!\!>\!NH.$$

### b) Eigenschaften.

Die Disdiazoamidoverbindungen sind gut kristallisierende feste Körper, die in ihrem Verhalten den Diazoamidoverbindungen sehr ähnlich, doch häufig weniger beständig sind und beim Erhitzen, durch Stoß oder Schlag explodieren[2]). Durch Säuren werden aus ihnen die Diazoamidoverbindungen abgespalten,

$$CH_3 \cdot N\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2 \cdot C_6H_5}{N_2 \cdot C_6H_5} + H_2O = N_2 + C_6H_5 \cdot OH + CH_3 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_6H_5$$

die sich sogleich unter Phenolbildung zersetzen[3]).

$$CH_3 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_6H_5 + H_2O = N_2 + C_6H_5OH + CH_3NH_2.$$

## IV. Diazoimidogruppe $-N\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\vdots\, N}$.

**Für die Diazoimidoverbindungen ist ein zyklisches System von drei Stickstoffatomen charakteristisch, von denen zwei untereinander doppelt gebunden sind. Die Gruppe ist einwertig.**

### 1. Entstehung.

1. Bei der Zersetzung von Diazoperbromiden[4]) mit wäßrigem Ammoniak[5]).

$$C_6H_5 \cdot N_2Br_3 + NH_3 = 3\,HBr + C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\vdots\, N}$$

**Darstellung von p-Nitrobenzol-diazoimid**[6]). Das Diazoperbromid $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Br_3$ wird in kleinen Portionen unter Eiskühlung und fortwährendem Umrühren in wäßriges Ammoniak eingetragen. Das gebildete Diazoimid $NO_2 \cdot C_6H_4N\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\vdots\, N}$ scheidet sich als leichtes Pulver ab, das man aus Alkohol umkristallisieren kann.

---

[1]) v. Pechmann und Frobenius, B. 27, 899 (1894).
[2]) v. Pechmann und Frobenius, B. 27, 704 (1894).
[3]) Goldschmidt und Badl, B. 22, 935 (1889).
[4]) Darstellung der Perbromide vgl. S. 826.
[5]) Grieß, A. 137, 65 (1886); Nölting, Grandmougin und Michel, B. 25, 3328 (1892); Dimroth, B. 40, 2386 (1907). [6]) Curtius u. Dedichen, J. pr. 50, 250 (1894).

2. Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylhydrazin[1]).

Im Entstehungszustand wirkt die salpetrige Säure auf gut gekühlte Salzlösungen der primären Hydrazine unter Bildung der unbeständigen Nitrosohydrazine ein; z. B. Phenylnitrosohydrazin $C_6H_5 \cdot \underset{NO}{N} \cdot NH_2$. Diese zersetzen sich beim gelinden Erwärmen in Diazoimide und Wasser.

$$C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot NO = C_6H_5 \cdot N_3 + H_2O.$$

Bei etwas höherer Temperatur oder in stark saurer Lösung verläuft die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Hydrazine direkt unter Bildung der entsprechenden Diazoimide.

**Darstellung von Diazobenzolimid**[2]). 300 g Phenylhydrazin werden in ein Gemisch von 450 ccm rauchender Salzsäure ($1^1/_2$ Mol.) und 4 l Wasser gegossen und durch Einwerfen von Eis gekühlt. Man läßt so viel Natriumnitritlösung zufließen, bis überschüssige salpetrige Säure nachweisbar ist. Es wird stets erheblich mehr als ein Molekül Nitrit verbraucht (etwa 240 g statt 210 g). Das Phenylhydrazinchlorhydrat löst sich rasch und verwandelt sich sogleich in Diazobenzolimid. Nitrosophenylhydrazin ist nicht nachweisbar. Die Hauptmenge des Wassers wird schließlich durch Abhebern entfernt, dann wird ausgeäthert und schließlich mit Dampf destilliert. Ausbeute 240 g.

3. Phenylhydrazine und Benzoldiazoniumsulfat reagieren miteinander unter Bildung von Diazohydraziden, die leicht in Diazoimid und Amin zerfallen[3]).

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot N\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} \diagup N \\ \vdots \\ \diagdown N \end{matrix} + C_6H_5 \cdot NH_2$$

4. Durch Einwirkung von Benzoldiazoniumsulfat auf Hydroxylamin[4]).

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot HSO_4 + NH_2OH = C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} \diagup N \\ \vdots \\ \diagdown N \end{matrix} + H_2SO_4 + H_2O$$

Für die **Darstellung von Diazoimiden mit negativen Substituenten im Benzolkern** ist folgendes Verfahren, bei dem man die Diazoniumsalze mit hydroxylamin-disulfosaurem Kalium bez. monosulfosaurem Kalium reagieren läßt, am empfehlenswertesten.

**Darstellung von p-Nitrobenzol-diazoimid**[5]). 2 g p-Nitranilin, kalt mit 4 Mol.-Gew. Salzsäure und 1 Mol.-Gew. Nitrit diazotiert, werden zu einer kalten Lösung von 8 g ($2^1/_2$ Mol.-Gew.) hydroxylaminsulfosaurem Salz in 320 ccm Wasser gegeben. Nach wenigen Minuten scheidet sich das Diazoimid flockig ab. Ausbeute nahezu theoretisch.

Die Einwirkung der Diazoniumsalze auf Oxime verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot Cl + 2\,OH \cdot N : CH \cdot CH_3 = HCl + C_6H_5NH \cdot N\begin{matrix} \diagup ON : CH \cdot CH_3 \\ \diagdown ON : CH \cdot CH_3 \end{matrix}$$

---

[1]) E. Fischer, A. 190, 92 (1877).

[2]) O. Dimroth, B. 35, 1032, Fußnote (1902).

[3]) Grieß, B. 20, 1528 (1887); Limpricht, B. 21, 3415 (1888); Curtius, B. 26, 1263 (1893); Wohl und Schiff, B. 33, 2746; Stollé, J. pr. [2] 66, 336 (1902).

[4]) J. Mai, B. 25, 372 (1892); Curtius, B. 26, 1271 (1893).

[5]) H. Rupe und v. Majewski, B. 33, 3409 (1900).

Das entstehende kristallinische Reaktionsprodukt ergibt bei der Zersetzung mit Salzsäure das entsprechende Diazoimid [1]).

5. Mit Stickstoffwasserstoffsäure $HN\langle{N \atop N}$ bilden die Diazoniumsalze Diazoimide [2]).

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot HSO_4 + N_3H = C_6H_5 \cdot N\langle{N \atop N} + N_2 + H_2SO_4$$

**Darstellung von Benzoldiazoimid aus Benzoldiazoniumsulfat und Stickstoffwasserstoffsäure.** 6,2 g Anilin werden in ca. 50 ccm Wasser suspendiert, 25 g konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und bis zur Lösung des Anilins erwärmt; die Lösung wird dann unter Umrühren abgekühlt, wobei sich ein Teil des Anilinsulfates fein verteilt abscheidet. Die durch Eisstücke abgekühlte Flüssigkeit wird dann diazotiert und darauf zu der Diazolösung die Lösung von 4,4 g Stickstoffnatrium in Wasser tropfenweise zugesetzt. Sofort nach Zusatz der ersten Tropfen der Stickstoffnatriumlösung entwickelt sich Stickstoff, und die Flüssigkeit nimmt den für das Diazobenzolimid charakteristischen Geruch an. Ungefähr eine halbe Stunde nachdem alles zugegeben wurde, hört die Entwicklung auf, und das in der Flüssigkeit als hellgelbes Öl schwimmende Diazobenzolimid wird mit Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung zur Entfernung von Spuren von Phenol mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen. Die Ausbeuten sind befriedigend.

Auch mit Hydrazin [3]) reagieren die Diazoniumsalze unter Bildung von Diazoimiden.

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot HSO_4 + NH_2 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot N\langle{N \atop N} + (NH_4)H \cdot SO_4$$

## 2. Eigenschaften und Erkennung.

1. Die Diazoimide sind ölige oder kristallinische neutrale Körper von eigenartigem aromatischen Geruch.

2. Sie explodieren beim stärkeren Erhitzen.

3. Beim Kochen mit Säuren zersetzen sie sich unter Stickstoffentwicklung.

## 3. Ersatz durch andere Gruppen.

1. Wenn Diazoimide mit Schwefelsäure gekocht werden, verwandeln sie sich unter Stickstoffabspaltung in Amidophenole [4]).

$${N \atop N}\rangle N \langle\bigcirc\rangle + H_2O = NH_2\langle\bigcirc\rangle OH + N_2$$

**Darstellung von m-Nitro-o-amidophenol aus o-Nitro-diazobenzolimid [5]).** Man erwärmt o-Nitrodiazobenzolimid mit einem Gemisch von 2 Vol. $H_2SO_4$ und 1 Vol. $H_2O$ unter häufigem Umschütteln, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung das schwefelsaure m-Nitro-o-amidophenol in Prismen ab.

Der Rest der Verbindung wird der verdünnten Mutterlauge nach Neutralisieren mit Natriumbikarbonat durch Äther entzogen.

---

[1]) Mai, B. 24, 3418 (1891); B. 25, 1685 (1892).
[2]) Noelting u. Michel, B. 26, 86 (1893); Forster u. Fierz, Soc. 91, 1942 (1907).
[3]) Noelting und Michel, B. 26, 88 (1893); Curtius, B. 26, 1263 (1893).
[4]) Grieß, B. 19, 314 (1886).
[5]) Friedländer und Zeitlin, B. 27, 195 (1894).

2. Kochen mit Salzsäure bewirkt einen Zerfall des Diazobenzolimids in Stickstoff und p- und o-Chloranilin[1].

3. Erwärmt man ein Diazoimid, das in Para- oder Orthostellung zur Diazoimidogruppe nitriert ist, mit alkoholischem Kali, so findet eine teilweise Zerlegung des Moleküls in Stickstoffwasserstoffsäure und in ein Nitrophenol statt[2].

$$(NO_2)_2 C_6H_3 N\langle{}^{N}_{N} + 2KOH = (NO_2)_2 C_6H_3 \cdot OK + N_3K + H_2O.$$

4. Die orthonitrierten Diazoimide liefern beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung o-Dinitrosobenzole.

$$C_6H_4(\cdot NO_2)(\cdot N_3) \longrightarrow C_6H_4(\cdot NO)(\cdot NO) + N_2$$

**Darstellung von o-Dinitrosobenzol aus o-Nitrodiazoimid**[3]. o-Nitrodiazoimid wird in Mengen von höchstens 10 g auf dem Wasserbade erhitzt. Man sorgt dafür, daß die Temperatur anfangs nicht über 90° steigt, da sonst die Reaktion zu heftig wird. Nach Aufhören der Stickstoffentwicklung treibt man das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über und reinigt es durch Kristallisation aus Alkohol.

5. Mit Säureestern, $\beta$-Ketonsäureestern und auch mit Ketonen reagiert das Diazobenzolimid bei Gegenwart von Natriummethylat unter Bildung von Derivaten des 1,2,3-Triazols[4].

$$C_6H_5 \cdot N\langle{}^{N}_{N} + \begin{matrix} CH_2 \cdot COOR \\ | \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} = N\langle\begin{matrix} N - C \cdot COOR \\ \vdots \\ N - C \cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Mit Benzalphenylhydrazon vereinigt es sich wahrscheinlich nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot N : N \\ C_6H_5NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_5 N\langle\begin{matrix} N = N \\ | \\ N = C \cdot C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5 \cdot NH_2$$

zu 1,3-Diphenyltetrazol[5].

6. Über die Bildung von Diazoamidoverbindungen aus Diazoimiden und Halogenmagnesiumalkylen vgl. S. 857.

## V. Azoxygruppe[6] $-N-N-$ (mit O verbrückt).

**Die zweiwertige Azoxygruppe enthält zwei untereinander und mit einem Sauerstoffatom verbundene Stickstoffatome.**

[1]) P. Grieß, B. 19, 313 (1886).

[2]) Noelting und Grandmougin, B. 24, 2546 (1891); Noelting, Grandmougin und Michel, B. 25, 3328 (1892). [3]) Zincke und Schwarz, A. 307, 37 (1899).

[4]) O. Dimroth, B. 35, 1029, 4041 (1902); Dimroth, Frisoni und Marschall, B. 39, 3920 (1906). [5]) Dimroth und Merzbacher, B. 40, 2402 (1907).

[6]) Sie paßt nicht in den Rahmen der auf S. 813 angegebenen Hantzschschen Definition, steht jedoch in innigster Beziehung zu den Azo- und Diazoaminoverbindungen.

### 1. Entstehung.

Die Substanzen, welche diese Atomgruppierung enthalten, entstehen einerseits bei der Reduktion von Nitroverbindungen, andrerseits bei der Oxydation von Aminen und Arylhydroxylaminen. Zu ihrer Darstellung werden also lediglich Reduktions- und Oxydationsmethoden verwendet, die in den von R. Stoermer[1]) behandelten Abschnitten angeführt sind.

Da bei diesen Methoden stets Verknüpfung zweier gleicher Moleküle stattfindet, z. B.:

$$4\,C_6H_5 \cdot NO_2 + 3\,CH_3 \cdot ONa = 2\,C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown\diagup \atop O}{N \cdot N} \cdot C_6H_5 + 3\,HCOONa + 3\,H_2O,$$

so können mit ihrer Hilfe nur symmetrisch gebaute Azoxyderivate entstehen.

Für die Darstellung unsymmetrisch gebauter Azoxyverbindungen muß man Substitution in einem der Benzolkerne vornehmen. So gelangt man zum Nitroazoxybenzol durch Nitrierung von Azoxybenzol:

$$C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown\diagup \atop O}{N \cdot N} \cdot C_6H_5 \xrightarrow{NO_2} C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown\diagup \atop O}{N \cdot N} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

### 2. Eigenschaften und Reaktionen.

1. Die Azoxyverbindungen sind indifferente, in Wasser unlösliche, schwach gefärbte gelbe Substanzen mit gutem Kristallisationsvermögen.

2. Durch Reduktion vermittels Destillation über Eisenfeile oder Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf 100—120° gehen sie in Azoverbindungen über[2]).

Mit sauren Reduktionsmitteln entstehen die entsprechenden Amine[3]).

3. Durch schwaches Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure erleiden sie eine an die Umlagerung der Diazoamidoverbindungen in Amidoazokörper[4]) erinnernde Umlagerung in die Oxyazoverbindungen[5]).

So entsteht aus Azoxybenzol p-Oxyazobenzol

$$C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown\diagup \atop O}{N \cdot N} \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

in bester Ausbeute (60—75%), wenn man 5—20 Teile 85%iger Schwefelsäure auf 1 Teil Azoxybenzol verwendet.

Dabei entsteht auch etwas o-Oxyazobenzol, das leicht durch Wasserdampfdestillation abgetrennt werden kann[6]).

4. Gegen Salzsäure ist Azoxybenzol sehr beständig[7]).

---

[1]) Vgl. dieses Werk S. 227ff. und S. 76 und S. 110.

[2]) Stoermer, Reduktion der Azoxy- zu Azoverbindungen, dieses Werk 2. Bd. S. 231; Schultz und Schmidt, A. 207, 329 (1881); Klinger und Pitschke, B. 18, 2555 (1885).

[3]) Guitermann, B. 20, 2016 (1887). [4]) Vgl. S. 861.

[5]) Wallach und Belli, B. 13, 525 (1880); Wallach und Kiepenheuer, B. 14, 2617 (1881); Wilsing, A. 215, 228 (1882); Schultz, B. 17, 464 (1884); Limpricht, B. 18, 1405 (1885); Friswell und Green, Soc. 47, 923 (1885); Klinger und Pitschke, B. 18, 2552 (1885); Rosenstiehl, B. 25, R. 834 (1892).

[6]) A. Lachmann, Journ. Am. Chem. Soc. 24, 1178 (1902). C. 1903, I, 325; Bamberger, B. 33, 3192 (1900). [7]) Lachmann, Am. Soc. 24, 1178 (1902).

# VI. Azogruppe.

$—N=N—$

**Sie ist zweiwertig und besitzt die gleiche Zusammensetzung wie das Radikal der Diazoverbindungen im engeren Sinne (vgl. S. 843). Während in diesem jedoch die freie Valenz des einen Stickstoffatomes mit einem Benzolkern, die freie Valenz des zweiten mit einem anorganischen Rest verbunden ist (z. B. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K$ diazobenzolsulfosaures Kalium), fungiert die Azogruppe als Bindeglied zwischen zwei aromatischen oder einem aromatischen und einem aliphatischen oder heterozyklischen Rest**[1]**.**

Im ersteren Fall spricht man von rein aromatischen (z. B. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ Azobenzol), im letzteren von gemischten Azokörpern (z. B. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH_3$ Benzolazomethan).

## 1. Rein aromatische Azokörper.

Bei ihnen unterscheiden wir hauptsächlich

a) Azokohlenwasserstoffe (z. B. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ Toluolazobenzol),

b) Amidoazoverbindungen (z. B. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ Amidoazobenzol),

c) Oxyazoverbindungen (z. B. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ Oxyazobenzol).

### a) Bildung von

α) Azokohlenwasserstoffen, Azobenzolsulfosäuren usw.

1. Durch Reduktion der Azoxyverbindungen[2]. Dies ist eine spezielle Methode für die Bereitung der Azokohlenwasserstoffe.

$$C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N \cdot N} \cdot C_6H_5 - O = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$$

**Darstellung von Azobenzol.** Man bereitet es im Laboratorium am besten, indem man sorgfältig getrocknetes Azoxybenzol mit 3 Teilen trockner Eisenfeile mischt und das Gemenge aus einer Retorte destilliert. Dem Destillat entzieht man durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure das Anilin und kristallisiert das zurückbleibende Azobenzol aus Ligroin oder Alkohol um.

2. Durch Reduktion von Nitroverbindungen[3].

In einfacher und glatter Weise kann man diese Reduktionen mit Hilfe von Kohle vornehmen, indem man Azoxy- oder Nitrobenzol mit Kohle und Alkali, gegebenenfalls unter Zusatz von Verdünnungsmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol usw., erhitzt[4].

3. Durch Oxydation primärer Amine[5].

Sie gelingt im Gegensatz zu der Reduktion von Nitrokörpern besonders gut bei Verbindungen mit vielen Seitenketten[6].

---

[1] Geringere Bedeutung besitzen die rein aliphatischen Azoverbindungen, die durch Oxydation aus den entsprechenden Hydrazoderivaten entstehen. Der einfachste Vertreter, das Azomethan $CH_3 \cdot N:N \cdot CH_3$ entsteht aus dem Hydrazomethan durch Oxydation mit $K_2CrO_4$. Thiele, B. 42, 2575 (1909).

[2] Vgl. S. 867. [3] Vgl. dieses Werk 2. Bd. 230.

[4] D.R.P. 210806; C. 1909, II, 163. [5] Vgl. dieses Werk 2. Bd. 77.

[6] G. Schultz, B. 17, 476 (1884).

4. Durch Oxydation von Hydrazoverbindungen[1]).

Auch bei der Einwirkung von Chlorkalk auf eine Diazoniumverbindung, die Diazo-m-xylolsulfosäure, entsteht der entsprechende symmetrische Azokörper[2]),

$$2\ \underset{CH_3}{SO_3\cdot C_6H_2(CH_3)(N{\equiv}N)} \longrightarrow CH_3\cdot\underset{CH_3}{\overset{HSO_3}{C_6H_2}}\cdot N:N\cdot\underset{CH_3}{\overset{SO_3H}{C_6H_2}}\cdot CH_3$$

und im allgemeinen werden Diazoniumsalze durch Behandlung mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung in Azoverbindungen übergeführt[3]).

5. Durch Erhitzen von pulverisiertem Ätznatron oder Ätzkali mit o-Toluidin und Nitrobenzol auf ca. 180—200° erhält man ein Gemisch von o-Methylazobenzol und o-Methylazoxybenzol[4]).

$$C_6H_5\cdot NO_2 + NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 = C_6H_5\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N\cdot N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + H_2O$$

$$C_6H_5\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N\cdot N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 - O = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3.$$

6. Bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf Anilin[5]),

$$C_6H_5\cdot NO + NH_2\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

und von Nitrosobenzol auf s-Diphenylhydrazin[6])

$$2\ C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2\ C_6H_5\cdot NO = 3\ C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5 + 2\ H_2O$$

oder von Nitrosobenzol auf Phenylhydrazin[7]) wird Azobenzol gebildet.

Nitrosobenzol setzt sich ferner in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Alkalien mit Hydrazobenzol rasch zu Azo- und Azoxybenzol um[8]).

$$2\ C_6H_5\cdot NO + C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N\cdot N}\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Mit den sekundären aliphatischen Aminen reagiert Nitrosobenzol energisch, wobei es sich hauptsächlich in Azobenzol verwandelt[9]).

Für die **Darstellung der Aminoazo- und Oxyazoverbindungen,** die in der Farbstofftechnik eine sehr große Rolle spielen, — ihre Zahl erreicht mindestens die aller anderen Farbstoffe zusammengenommen — stehen eine Anzahl von Spezialmethoden zur Verfügung.

---

[1]) Vgl. dieses Werk 2. Bd. 114; Brunner und Pelet, B. 30, 284 (1897); Meldola, Transactions of the Chem. Society 89, 1943 (1906).

[2]) Zincke und Kuchenbecker, A. 330, 2 (1903).

[3]) Vorländer und Meyer, A. 320, 123 (1902).

[4]) Frdl. 1887—1890, 422; D.R.P. 52839 (1888).

[5]) Baeyer, B. 7, 1638 (1874); Bamberger, B. 26, 473, 483 (1893).

[6]) Bamberger, B. 33, 3508 (1900).

[7]) Mills, Transactions of the Chem. Society 67, 925 (1895).

[8]) Haber und Schmidt, Ph. Ch. 32, 280 (1900).

[9]) Freundler und Juillard, C. r. 148, 289 (1909).

### β) Aminoazoverbindungen.

Sie entstehen:

1. aus den Diazoamidoverbindungen[1]) durch intramolekulare Umlagerung;

2. durch Reduktion von p-Nitroazoderivaten mit Ammoniumsulfid[2]);

3. durch Reduktion in alkalischer Lösung von Benzolderivaten, die eine Nitro- und eine Amidogruppe enthalten[3]), z. B.:

$$2\,(CH_3)_2:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \longrightarrow (CH_3)_2:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:(CH_3)_2$$

4. Bei der Einwirkung von Metadiaminen auf Diazoamidoverbindungen[4]).

5. Gewisse Aminoazokörper lassen sich durch die Einwirkung von Aminen auf p-Diazoimide darstellen. Anilin, seine Homologen und Alkylderivate sind zu dieser Reaktion nicht befähigt, die jedoch bei Naphtylaminen und den aktiveren Diaminen quantitative Ausbeuten liefert[5]).

Benzolsulfonyl-p-phenylendiazoimid und α-Naphtylamin z. B. reagieren nach folgendem Schema:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\cdot SO_2\cdot C_6H_5\\ |\\ N_2\end{matrix}\right. + H\cdot NH\cdot C_{10}H_7 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2\end{matrix}\right. \quad \text{I.}$$

Benzol-sulfonyl-p-phenylendiazo-imid

**Darstellung von Benzolsulfonyl-p-aminobenzol-4-azo-α-naphtylamin**[6]) (Formel I). Schon beim Zusammenreiben von Benzolsulfonyl-p-phenylen-diazoimid mit α-Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur setzt die Reaktion unter lebhafter Rotfärbung ein; man beendet sie durch leichtes Erwärmen des Gemisches. Der Überschuß an angewandtem α-Naphtylamin wird durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure entfernt. Der Rückstand besteht aus dem dunkelroten Chlorhydrat der Aminoazobase, die man durch Ammoniak in Freiheit setzt und rasch aus Alkohol umkristallisiert.

6. Für die Darstellung der Aminoazoverbindungen im großen kommt jedoch fast nur die Methode in Betracht, bei der man aromatische Amine unter geeigneten Bedingungen auf Diazoniumsalze einwirken läßt.

Dabei verwandelt sich die Diazoniumgruppe in die Azogruppe, die dann das Bindeglied zwischen dem ursprünglich an die Diazoniumgruppe gebundenen aromatischen Rest und dem Benzolkern des „angekuppelten" Amins bildet.

$$\begin{matrix}N\\ \vdots\\ R\cdot N\cdot Cl\end{matrix} + \begin{matrix}C_{10}H_6\cdot NH_2\\ |\\ H\end{matrix} = \begin{matrix}N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2\\ \vdots\\ R\cdot N\end{matrix} + HCl$$

---

[1]) Vgl. S. 861. [2]) Meldola, Soc. 43, 425 (1883).

[3]) Haarhaus, A. 135, 164 (1865); Mixter, Am. 5, 283 (1883); Nietzki, B. 17, 345 (1884); Gräff, A. 229, 341 (1885); Noelting und Binder, B. 20, 3016 (1887); Meldola und Andrews, Soc. 69, 10 (1896); Noelting und Fourneaux, B. 30, 2938 (1897).

[4]) O. N. Witt, B. 10, 1309 (1877); Friswell und Green, Soc. 47, 923 (1885).

[5]) Morgan und Micklethwait, Soc. 91, 1512 (1907); C. 1907, II, 1609.

[6]) Morgan und Micklethwait, Soc. 91, 1515 (1907).

*Diese Methode der „Kupplung“ ist sehr großer Anwendung fähig, und durch Variation der kombinationsfähigen Paarlinge kann man die Zahl der bekannten Diazoamidoverbindungen noch bedeutend steigern.*

Man führt die Kupplung der Amine meist in neutraler oder schwach essigsaurer bez. mineralsaurer Lösung, unter Zusatz von Natriumbikarbonat oder Acetat durch, die zur Abstumpfung der überschüssigen, in der Diazoniumsalzlösung [1]) enthaltenen oder nach der obigen Gleichung entstandenen Säure dienen.

Aber nicht alle Amine vermögen in der angegebenen Weise sich mit Diazoniumsalzen zu vereinigen.

*Primäre Monoamine* sind meistens in mineralsaurer Lösung überhaupt nicht kupplungsfähig, während sie in neutraler oder essigsaurer Lösung Diazoamidoverbindungen bilden, die allerdings, wie auf S. 861 angeführt, leicht in die Amidoazoverbindungen übergehen.

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{N}{\vdots}}{N} \cdot Cl + NH_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5 \cdot NH_2.$$

Auch aus *sekundären Monoaminen* entstehen zunächst unter den gleichen Bedingungen Diazoamidoderivate. In mineralsaurer Lösung findet jedoch in manchen Fällen die Kupplung direkt zur Amidoazoverbindung statt [2]).

Stets erfolgt sie aber nach der oben angeführten Gleichung (S. 870) bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf tertiäre Amine [3]) oder primäre Metadiamine [4]) in neutraler oder schwach saurer Lösung.

Wenn die Parastellung im Amin unbesetzt ist, so tritt die Diazogruppe bei der Kupplung — ebenso wie bei der Umlagerung der Diazoamidoverbindungen [5]) — in Parastellung zur Amidogruppe (I), ist diese Bedingung nicht erfüllt, so erfolgt die Kupplung in Orthoposition zur Amidogruppe (II).

I: $NH_2$ oben, $N:N \cdot R$ unten (para) — oder — II: $NH_2$ oben, $\cdot N:N \cdot R$ ortho, $CH_3$ unten

Für die Amine der Naphtalinreihe gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten; nur wenn die Peri- I oder Orthostellung II des Platzes durch eine Sulfogruppe besetzt ist, an dem die Azogruppe eingreifen müßte, um ein Paraderivat nach der eben angeführten Gesetzmäßigkeit zu bilden, entsteht nicht dieses, sondern eine Orthoamidoazoverbindung [6]).

I: $NH_2$, $N_2 \cdot C_6H_5$, $HO_3S$ (peri) — oder — II: $NH_2$, $N_2 \cdot C_6H_5$, $SO_3H$

[1]) Vgl. S. 815.

[2]) Bernthsen und Goske, B. 20, 925 (1887); Bamberger und Wulz, B. 24, 2077 (1891).

[3]) Grieß, B. 10, 525 (1877). [4]) Grieß, l. c. 388; 15, 2195 (1882).

[5]) Vgl. S. 861.

[6]) Nietzki, Chemie d. org. Farbstoffe, 6. Aufl. (1906), S. 36; Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, 3. Aufl. (1907), S. 52.

Aber sowohl in der Benzol- wie in der Naphtalinreihe tritt die Diazogruppe manchmal bei besetzter p-Stelle doch nicht in die freie o-Stellung. Das hängt vom Charakter des Auxochroms ab. Ist dieses z. B. eine dialkylierte Amidogruppe, so sucht die reagierende Diazogruppe den orthoständigen Platz meistens gar nicht auf.

Entweder bleibt in solchen Fällen die Reaktion überhaupt aus, und es findet also keine Farbstoffbildung statt, oder es wird die in der p-Stellung befindliche Gruppe durch die neu eintretende Diazogruppe verdrängt [1]).

Bei den Metadiaminen [2]) tritt, sofern auch nur nur eine Parastellung der beiden Aminogruppen frei ist, der Azorest in diese Stellung.

Z. B. beim m-Toluylendiamin bezeichnet das Sternchen den Eintritt der Azogruppe.

$CH_3$
$NH_2$
*
$NH_2$

Diese Kupplung findet in der gleichen glatten Weise bei den mono- oder disubstituierten Diaminen des angegebenen Typus statt, und es spielt also keine Rolle, ob es sich um primäre oder völlig alkylierte Aminoderivate handelt [3]).

In den di-parasubstituierten Metadiaminen tritt der Diazorest in die Orthoposition, (vgl. das Sternchen)

$NH_2$
y *
$NH_2$
X

doch findet hier die Kupplung sehr langsam und unvollständig statt, insofern nicht eine der Parasubstituenten eine Nitrogruppe ist [4]).

Mit fortschreitender Alkylierung der Amidogruppen in den di-para-substituierten Metadiaminen wird die Fähigkeit, sich mit Diazoniumsalzen zu Azoverbindungen zu vereinigen, mehr und mehr vermindert.

Das völlig alkylierte 4,6-Tetramethyldiamino-m-xylol ist endlich gar nicht mehr kupplungsfähig [5]).

$CH_3$
$(CH_3)_2:N$
$CH_3$
$N$
$(CH_3)_2$

Um bei der Kupplung in saurer Lösung zu einer einheitlichen Amidoazoverbindung zu gelangen, ist es wichtig, eine Diazoniumsalzlösung zu verwenden, welche frei von einem Überschuß an salpetriger Säure ist, d. h. die Diazotierung [6]) des Amins nur mit der gerade nötigen Menge Natriumnitrit durchzuführen.

[1]) Scharwin und Kaljanow, B. 41, 2056 (1908).
[2]) Morgan und Micklethwait, Soc. 91, 370 (1907).
[3]) Morgan, Soc. 81, 656 (1902).
[4]) Morgan, Soc. 81, 1379 (1902); Soc. 87, 935, 940 (1905).
[5]) Morgan, Soc. 81, 656 (1902). [6]) Vgl. S. 815.

Ist nämlich ein Überschuß an ungebundener salpetriger Säure vorhanden, so findet leicht neben der Hauptreaktion

$$\text{I.}\quad R\cdot\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\cdot Cl + R'\cdot NH_2 \rightarrow R\cdot N:N\cdot R'\cdot NH_2$$

eine Nebenreaktion statt: $R'\cdot NH_2 + HNO_2 \rightarrow R'\cdot\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\cdot Cl.$

Das auf diese Weise entstandene zweite Diazoniumsalz kuppelt sich mit dem Amin und bildet einen Farbstoff

$$\text{II.}\quad R'\cdot\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\cdot Cl + R'\cdot NH_2 \rightarrow R'\cdot N:N\cdot R'\cdot NH_2,$$

der den nach der Gleichung I entstandenen verunreinigt.

Die m-Diamine gehören zu den leicht kuppelnden Azokomponenten, d. h. sie haben die Tendenz, sich nicht nur mit einem Molekül

$$\text{I.}\quad C_6H_4(NH_2)_2 + Cl\cdot\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\cdot C_6H_5 = (NH_2)_2C_6H_3\cdot N_2\cdot C_6H_5 + HCl,$$

sondern mit zwei Molekülen Diazoniumsalz zu vereinigen.

$$\text{II.}\quad C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,Cl\cdot\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}\cdot C_6H_5 = (NH_2)_2C_6H_2(N_2\cdot C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Will man nun zu einem reinen Monoazokörper nach der Formel I gelangen, so muß man dafür Sorge tragen, daß die Diazokomponente (das Diazoniumsalz) nur ganz langsam, in dem Maße, wie sie verbraucht wird, mit der Azokomponente (dem m-Diamin) in Berührung kommt. Doch nur dann, wenn aus einer leicht löslichen Azokomponente ein schwerlöslicher, also wenig reaktionsfähiger Monoazofarbstoff entsteht, und wenn man kräftig rührt, verbürgt diese Maßregel Erfolg.

Ein viel sicherer wirkendes Mittel, um die Dis-azobildung auszuschließen, besteht darin, daß man die zu kuppelnden Komponenten zunächst in nicht zu schwach mineralsaurer Lösung zusammenbringt. Die Gegenwart von Mineralsäuren wirkt nämlich stark kupplungshemmend, und man hat es durch Auswahl der passenden Acidität in der Hand, die Geschwindigkeit der Kupplung zu regulieren.

Und zwar verfährt man zu diesem Zweck z. B. bei der **Kondensation von Diazoniumchlorid und m-Phenylendiamin zu einer Monoazoverbindung** am besten derart, daß man die beiden Komponenten im annähernd molekularem Verhältnis 1 : 1,05 (d. h. etwa 5 % m-Phenylendiamin lm Überschuß) bei einer Acidität zusammenbringt, die nicht nur die Bildung der Disazoverbindung völlig ausschließt, sondern selbst die Monoazoverbindung nur in geringem Maß entstehen läßt. Wenn man das salzsaure m-Phenylendiamin anwendet, so genügt dazu schon der Überschuß an Säure, der von der Diazotierung des Anilins herstammt.

Zu dem Gemisch läßt man dann langsam eine ca. normale Natriumacetatlösung zutropfen, welche die kupplungshemmende Salzsäure bindet und

auf diese Weise die Bedingungen für das Entstehen der Monoazoverbindung herstellt.

**Darstellung von Chrysoidin [1])**

$$NH_2-C_6H_3(NH_2)-N:N-C_6H_5$$

20 g Anilin werden in 63 g konzentrierter Salzsäure (D. = 1,19) und 1500 ccm Wasser gelöst; die Mischung wird durch Zugabe von 500 g Eis gekühlt und dazu eine Lösung von 14,8 g $NaNO_2$ (100 %ig) [2]) in 1 l Wasser unter Umrühren mit der Vorsicht zufließen gelassen, daß die untere Mündung des Tropftrichters in die Flüssigkeit eintaucht. Die so bereitete Diazoniumsalzlösung läßt man nun in die Lösung von 25 g reinem m-Phenylendiamin in 250 ccm 10 %iger Salzsäure (oder von 39 g m-Phenylendiamindichlorhydrat in 250 ccm Wasser) einlaufen. Die Flüssigkeit färbt sich schwach rotorange und scheidet nur geringe Mengen Farbstoff ab.

Nach etwa viertelstündigem Umrühren läßt man langsam tropfenweise verdünnte, etwa normale Natriumacetatlösung zulaufen, worauf sofort eine reichlichere Farbstoffbildung eintritt. Man läßt nicht mehr Acetat zulaufen, als zur Bindung der überschüssigen Salzsäure erforderlich ist. Zum Schluß soll die Lösung nur ganz schwach mineralsauer sein, also Kongopapier noch schwach bläuen. Ist die Farbstoffbildung beendet, was nach etwa ein- bis zweistündigem Rühren der Fall zu sein pflegt und am Verschwinden der Diazoreaktion mit R-Salzlösung [3]) zu erkennen ist, so wird das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt und nach eingetretener Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat erhitzt man nach Zusatz von 250 g festem Kochsalz auf dem Wasserbade so lange (etwa 24 Stunden), bis der anfangs gallertartige Niederschlag ein schönes kristallinisches Aussehen bekommen hat. Alsdann wird abgesaugt, eventuell ausgeschiedenes Kochsalz mit kaltem Wasser vorsichtig gelöst und der Farbstoff schließlich getrocknet.

## γ) Oxyazoverbindungen.

1. Reduktion von Nitrophenolen und Oxydation von Amidophenolen führt nach der allgemeinen Darstellungsmethode für Azoverbindungen zu den entsprechenden Oxyazoverbindungen [4]).

2. Oxyazoverbindungen entstehen auch durch die Einwirkung von Aminen auf (Nitrosophenole) Chinonoxime [5]),

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + OH \cdot N:C_6H_4:O = H_2O + C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$$

3. Große Bedeutung wegen der Frage nach der Konstitution [6]) der Oxyazoverbindungen besitzt deren Bildung aus Chinonen und Phenylhydrazinen.

So entsteht beim Mischen von wäßrigen Lösungen von α-Naphtochinon (I) und salzsaurem Phenylhydrazin Benzolazonaphtol (II) [7]).

$$C_{10}H_6O_2\ (I) + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_{10}H_6(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_5\ (II) + H_2O$$

[1]) Möhlau und Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, S. 132, 1908.
[2]) Vom technischen Nitrit muß man entsprechend mehr nehmen (vgl. S. 815).
[3]) Vgl. S. 827. [4]) Vgl. S. 868.
[5]) Kimich, B. 8, 1027 (1875); H. Goldschmidt, B. 17, 214 (1884).
[6]) Auwers, A. 360, 11 (1908).
[7]) Zincke und Bindewald, B. 17, 3026 (1884). Lagodzinski und Mateescu, B. 27, 959 (1894).

Die p-Chinone der Benzolreihe lassen sich jedoch in dieser Weise nur dann mit Phenylhydrazin zu Oxyazoverbindungen vereinigen, wenn man den negativen Charakter des in den Hydrazinen enthaltenen Benzolkerns durch Einführung negativer Substituenten hinreichend steigert. So lassen sich o-Nitrophenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Chinonen kondensieren; es ist jedoch zu bemerken, daß m-Nitrophenylhydrazin und 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin zu dieser Reaktion nicht befähigt sind [1]).

**Darstellung von 2',4'-Dinitrobenzolazo-4-oxybenzol.** $O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$

1 g Dinitrophenylhydrazin wird mit etwa der berechneten Menge Salzsäure zusammen in 60 ccm siedendem Alkohol gelöst, 0,5 g Chinon in 10 ccm heißem Alkohol hinzugefügt und dann mit Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach einiger Zeit verdünnt man das Reaktionsgemisch bis zur bleibenden Trübung mit Wasser; nunmehr kristallisieren reichlich feine braune Nadeln aus, die durch Lösen in Alkohol und Füllen mit Wasser umkristallisiert werden können. [2])

Ganz allgemein findet die Reaktion zwischen Chinonen und asymetrischen Azylphenylhydrazinen $NH_2 \cdot N \cdot Ar \cdot CO \cdot R$ [3]), oder primären Hydrazinen statt, deren Hydrazinwasserstoff durch einen Azylrest ersetzt ist (z. B. $NH_2 \cdot NH \cdot O \cdot CH$, Formylhydrazin) [4]).

4. Durch Erhitzen von Diazoamidobenzolen sowohl mit einwertigen Phenolen als auch mit Resorzin entstehen Oxyazoverbindungen [5]). Die Reaktion verläuft am besten in der Weise, daß man die Diazoverbindung in das etwas über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzte Phenol einträgt; sie tritt aber auch ein beim Erhitzen alkoholischer Lösungen von Phenolen mit Diazoamidoverbindungen [6]).

5. Durch schwaches Erhitzen der Azoxybenzole mit konzentrierter Schwefelsäure lagern sie sich in die isomeren Oxyazokörper um [7]).

6. Praktisches Interesse besitzt aber ebenso wie bei den Amidoazokörpern (S. 871) auch bei den Oxyazokörpern nur die *Kupplungsmethode,* das ist die Vereinigung eines Diazoniumsalzes mit einem Phenol, die hier in alkalischer Lösung vorgenommen wird [8]).

$$C_6H_5 \cdot N(\vdots N) \cdot Cl + C_6H_5 \cdot OH + Na_2CO_3 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH + NaCl + NaHCO_3$$

Ist im Phenol die Parastellung frei, so tritt die Azogruppe an diese Stelle (I), sonst aber in die Orthoposition zur Oxygruppe (II).

I: OH oben, N:N·R unten (para)

II: OH oben, N:N·R ortho, $CH_3$ unten

[1]) Borsche, A. 357, 171 (1907). [2]) Borsche, A. 357, 180 (1907).
[3]) Mac Pherson, B. 28, 2415 (1895); Am. 22, 364 (1899).
[4]) Borsche und Ockinga, A. 340, 85 (1905).
[5]) Heumann und Oeconomides, B. 20, 372 (1887).
[6]) B. Fischer und Wimmer, B. 20, 1577 (1887).
[7]) Vgl. S. 867. [8]) Kekulé und Hidegh, B. 3, 234 (1870).

In geringer Menge entsteht übrigens auch im ersteren Fall nicht selten das Orthoderivat neben dem Paraderivat [1]).

Bei der p-Oxybenzoësäure verdrängt jedoch die Azogruppe den Karboxylrest [2]).

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH + COOH \cdot C_6H_4 \cdot OH = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 OH + CO_2 + H_2O$$

Mit zwei Molekülen eines Diazoniumsalzes entsteht das Bisazoderivat

OH
N:N·R
N:N·R

mit dreien das Trisazoderivat

R OH
N·N N:N·R
N:N·R,

es findet also Substitution in Ortho- und Parastellung statt [3]).

Phenole, deren Para- und Orthostellungen substituiert sind, sind zur Kupplung mit Diazoniumsalzen überhaupt nicht befähigt [4]).

Beim Resorzin liegen die Verhältnisse ähnlich [5]). Sie werden durch die folgenden Formeln ausgedrückt.

OH / OH / N:N·R  
OH / N:N·R / OH / N:N·R  
OH / R·N:N / N:N·R / OH / N:N·R

Für die Naphtole gilt dasselbe, was für die Amine der Naphtalinreihe [6]) gesagt wurde: Bei freier Parastellung entstehen die Para-oxyazo-, sonst die Ortho-oxyazoderivate.

Die 1,5-Naphtolsulfosäuren und die 1,3-Naphtolsulfosäuren ergeben jedoch trotz freier Parastellung Orthoverbindungen.

OH / $N_2 \cdot C_6H_5$ / $HSO_3$ und OH / $N_2 \cdot C_6H_5$ / $SO_3H$

Die **Darstellung der Oxyazoverbindungen** bietet gewöhnlich nicht die Schwierigkeiten, die bei der Darstellung der Amidoazoverbindungen auf S. 872 erwähnt wurden. Da man in alkalischer Lösung arbeitet, fällt der kupplungshemmende Einfluß [7]) fort, und die Reaktion verläuft meist viel rascher und glatter; ferner kommt ein Überschuß von salpetriger Säure [8]) nicht in Betracht, da er durch das anwesende Alkali gebunden wird. Nur ein sehr starker Überschuß von konzentriertem Alkali kann hemmend auf die Reaktion wirken oder sie ganz verhindern [9]).

---

[1]) Bamberger, B. 33, 3188 (1900); Michel u. Grandmougin, B. 26, 2353 (1893).

[2]) Limpricht, A. 263, 236 (1891); v. Kostanecki und Zibell, B. 24, 1695 (1891); Noelting und Kohn, B. 17, 358, Fußnote (1884).

[3]) Grandmougin u. Freimann, B. 40, 2662 (1907); Heller u. Nötzel, J. pr. (2) 76, 58 (1907).

[4]) Noelting und Kohn, B. 17, 358 (1884).

[5]) Orndorff u. Ray, B. 40, 3211 (1907).

[6]) Vgl. S. 871.

[7]) Vgl. S. 873.

[8]) Vgl. S. 872.

[9]) Bamberger, B. 28, 833 (1895).

Sehr häufig bringt man die Komponenten in sodaalkalischer, seltener, z. B. bei α- und β-Naphtol und bei Salizylsäure, in ätzalkalischer Lösung zur Einwirkung.

**Darstellung von Chromotrop 2R[1]).**

$$\text{(OH)(OH)}C_{10}H_4(SO_3Na)_2 + Cl\cdot N\cdot C_6H_5 \;(\vdots N) + Na_2CO_3 = \text{(OH)(OH)}(NaSO_3)(SO_3Na)C_{10}H_3\text{—}N:N\cdot C_6H_5 + NaCl + NaHCO_3$$

9,3 g Anilin werden mit 24,5 g konzentrierter Salzsäure (D. = 1,19) in 500 ccm Wasser gelöst und in üblicher Weise unter Eiskühlung mit einer Lösung von 6,9 g Nitrit (ber. als 100%ig) in 20 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung läßt man allmählich unter Rühren einlaufen in die Lösung von 1/20 Molekül chromotropsaurem Natron (d. i. 1,8-dioxynaphtalin 4,5-disulfosaures Natron) und 12 g kalzinierter Soda in 500 ccm Wasser. Nach Vollendung der Farbstoffbildung (Tüpfelprobe mit R-Salz, vgl. S. 827) wird der Farbstoff mit feingepulvertem Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet.

## b) Eigenschaften und Reaktionen.

1. Die Azoverbindungen sind vor allem durch starke Färbung ausgezeichnet. Die Fähigkeit, sich auf der Faser von Gewebestoffen, auf Papier, Leder usw. befestigen zu lassen, erlangen sie jedoch erst durch den Eintritt einer Amido- oder Oxygruppe; also nur die Amidoazo- und Oxyazokörper besitzen Farbstoffcharakter.

Diese umfassen das ausgedehnte Gebiet der Azofarbstoffe, die je nach ihrer Konstitution für die Färbung von Wolle, Baumwolle, Seide, Leder, Leinen, Jute, Ramie, Stroh, Papier, Holz, Lacke usw. verwendbar sind.

Die Oxyazoverbindungen übertreffen die Amidoazoverbindungen weit an Wichtigkeit.

2. Die Azokohlenwasserstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur teils flüssig, teils fest und gut kristallisierbar; sie können ohne Zersetzung — teils schon bei gewöhnlichem, teils unter vermindertem Druck — destilliert werden. Sie sind intensiv rot bis orange gefärbt, in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslich, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich[2]).

Löst man Azobenzol in höchst konzentrierter alkoholischer Flußsäure und kühlt dann stark ab, so kristallisiert Azobenzol-hydrofluorid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5HF$ aus[3]). Mit Salzsäure bildet Azobenzol ein Salz folgender Zusammensetzung: $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_5$, $2\,HCl$[4]).

3. Die Amidoazoverbindungen sind gut kristallisierende gelbe bis braune Körper und in Wasser meist gar nicht oder nur sehr wenig löslich. Vermöge ihrer Amidogruppe verhalten sie sich wie Amine und sind zur Bildung von Salzen mit Mineralsäuren befähigt. Diese Salze weisen häufig eine ganz andere Färbung auf als die freien Basen und treten zuweilen selber in verschieden gefärbten Formen auf. So existiert z. B. vom Hydrochlorid des Aminoazobenzols eine violette und eine hell-fleischfarbende Form[5]). Diese Eigenschaft ist jedenfalls als eine Isomerieerscheinung zu deuten[6]).

---

[1]) Möhlau und Bucherer, Farbenchemisches Praktikum S. 142, 1908; Frdl. 3, 588.
[2]) Meyer, Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie II, 224, 1902.
[3]) Weinland und Reischke, B. 41, 3673 (1908).
[4]) Korczinski, B. 41, 4379 (1908). [5]) Thiele, B. 36, 3965 (1903).
[6]) Hantzsch, B. 42, 2134 (1909); Hantzsch und Hilscher, B. 41, 1171 (1908).

4. Auch die Oxyazoverbindungen sind durch gutes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet; sie sind gelb bis braun gefärbt. Die Para-oxymonoazokörper sind in verdünnten Alkalien im allgemeinen leicht, die Ortho-oxyderivate dahingegen schwer oder unlöslich [1]).

Von einigen Oxyazoverbindungen der Parareihe sind chinoide Nebenformen bekannt [2]). Es sind dies die aus Chinonen und unsymmetrischen Azylphenylhydrazinen entstehenden Azylphenylhydrazone der Chinone [3]).

$$O:\langle\;\rangle:O + H_2N\cdot\underset{\displaystyle CO\cdot C_6H_5}{N}\cdot\langle\;\rangle \longrightarrow O:\langle\;\rangle:N\cdot\underset{\displaystyle CO\cdot C_6H_5}{N}\cdot\langle\;\rangle + H_2O$$

Schüttelt man die trockene ätherische Lösung z. B. dieses Chinonbenzoylphenylhydrazons mit pulverförmigem Ätzkali in der Kälte, so wandert die Benzoylgruppe vom Stickstoff an den Sauerstoff nach dem Schema:

$$\langle\;\rangle\cdot\underset{\displaystyle CO\cdot C_6H_5}{N}-N:\langle\;\rangle:O \longrightarrow \langle\;\rangle\cdot N:N\cdot\langle\;\rangle\cdot\underset{\displaystyle CO\cdot C_6H_5}{O}$$

unter Bildung der p-Oxyazoverbindung [4]).

Die Verwandlung des chinoïden in den Oxyazotypus findet augenblicklich statt, wenn man die Benzoylgruppe mittels Schwefelsäure oder alkoholischem Kali abspaltet [5]).

p-Oxyazobenzol und auch der Oxyazobenzolmethyläther bilden durch Absorption von 2 Mol. trocknem Chlorwasserstoff violette Hydrochloride [6]), und Bromwasserstoffgas fällt aus einer ätherischen Lösung von Oxyazobenzol ein Monobromhydrat $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_5\cdot OH, HBr$ in violetten Nädelchen aus [7]). Überhaupt sind die Oxyazoverbindungen der Orthoreihe zur Bildung recht beständiger Salze befähigt [8]).

5. Fast sämtliche Azofarbstoffe geben beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure charakteristische Farbenreaktionen und zwar ergeben sie meistens dieselben Färbungen, wie sie der ihnen zugrunde liegende Azokohlenwasserstoff beim Lösen in Schwefelsäure zeigt [9]).

6. Sehr auffallend ist die große Beständigkeit der Azogruppe im Gegensatz zur Diazogruppe [10]).

$$\underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5} \qquad \underset{\text{Diazobenzolkaliumsulfonat}}{C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_3K.}$$

Die Azokörper können, ohne Zersetzung zu erleiden, mit Säuren und Alkalien gekocht werden.

Nur beim anhaltenden Kochen mit starker Salzsäure werden manche Amidoazoverbindungen [11]) gespalten.

---

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, B. 17, 885 (1884).
[2]) Auwers, A. 360, 25 (1908).
[3]) Mac Pherson, B. 28, 2415 (1895); Am. 22, 364 (1899).
[4]) Willstätter und Veraguth, B. 40, 1432 (1907).
[5]) Mac Pherson, B. 28, 2417 (1895); Auwers, A. 360, 18, (1908).
[6]) Korczinski, B. 41, 4379 (1908). [7]) Hantzsch, B. 42, 2134 (1909).
[8]) Lagodzinski und Mateescu, B. 27, 961 (1894); Zincke und Bindewald B. 17, 3026 (1884). [9]) Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe, S. 36 (1906).
[10]) Vgl. S. 832. [11]) Wallach und Kölliker, B. 17, 395 (1884).

7. Dagegen werden sie sehr leicht durch Reduktionsmittel verändert. Gelinde Reduktion führt sie in die Hydrazoverbindungen über,

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5 + H_2 = C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_6H_5$$

während bei energischer[1]) Reduktion die Stickstoffbindung der Azogruppe gesprengt wird und Amidoverbindungen entstehen[2]).

Diese Spaltungsmethode ist ein wichtiges Mittel für **die Erkennung** der Azoverbindungen[3]) überhaupt und zugleich von großer Bedeutung für die Ermittelung ihrer Konstitution. Denn je nachdem man z. B. bei der reduktiven Spaltung eines Oxyazokörpers unter den Reaktionsprodukten ein Ortho- oder ein Para-amidoderivat findet, wird man auf die Zugehörigkeit des zu untersuchenden Körpers zur Ortho- odor Parareihe schließen.

$$OH \langle\;\rangle N:N \cdot C_6H_5 + 2\,H_2 = OH \cdot \langle\;\rangle NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_5$$

## Reduktionsmethoden.

**a**) Man führt die Reduktion im wissenschaftlichen Laboratorium meist in **salzsaurer Lösung mit Zinnsalz,** d. i. Zinnchlorür, $SnCl_2$, durch.

***Zinnchlorürlösung für die Reduktion von Azokörpern.*** *Am besten benutzt man eine fertig bereitete Auflösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm chemisch reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,19), welche Zinn und Salzsäure im erfahrungsmäßig günstigsten Verhältnis enthält. 6 ccm dieser Lösung entsprechen 2 g Zinnsalz.*

Man löst für die Ausführung der Reduktion zweckmäßig 1 g des Farbstoffes in der gerade ausreichenden Menge siedenden Wassers. In den meisten Fällen kommt man mit 10 ccm aus. Sobald die Lösung klar geworden ist, entfernt man das Kölbchen vom Feuer und fügt nun auf einmal die vorher abgemessene Menge von 6 ccm Reduktionsflüssigkeit hinzu. Fast immer erfolgt dann die Reduktion in wenigen Augenblicken, oft unter stürmischem Aufschäumen[4]).

Statt der Verwendung des fertigen Zinnsalzes wird auch empfohlen, bei jeder Reduktion die nötige Menge Zinn in technischer Salzsäure zu lösen und diese in die warme Farbstofflösung einzutragen[5]).

**b**) Andere Reduktionsmittel. Die Kostspieligkeit des Zinns, die zuweilen auftretende Schwierigkeit. es aus den Reaktionsprodukten zu entfernen und die Unanwendbarkeit der Methode für Reduktionen in alkalischer oder neutraler Lösung sind Nachteile, die wir bei dem folgenden Reduktionsverfahren nicht finden. Dieses besteht in der Anwendung von **Natriumhydrosulfit,** das man in konzentrierter Lösung zu einer kochenden alkoholischen oder wäßrigen Lösung des zu spaltenden Farb- stoffes bis zu deren Entfärbung zusetzt.

Aus der Lösung isoliert man in entsprechender Weise die Spaltungsprodukte[6]).

**Reduktion von Benzol-azo-β-Naphtol** $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot (OH)$. Man löst es in Alkohol und versetzt die Lösung bis zur Entfärbung mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Hydrosulfit[7]). Nach vollendeter Reduktion werden Anilin und Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Aus dem Rückstand kristallisiert das Amidonaphtol aus.

---

[1]) Manche Oxyazoverbindungen erleiden die Spaltung schon durch die Einwirkung von Phenylhydrazin. Oddo und Puxeddu, B. 38, 2752 (1905).

[2]) Z. B. Hans Fischer, H. 60, 71 (1909). [3]) Vgl. in diesem Werk 2. Bd. S. 235.

[4]) O. N. Witt, B. 21, 3471 (1888); P. Jacobson, Franz und G. Hönigsberger. B. 36, 4077 (1903); Jacobson und Hönigsberger, B. 36, 4098 (1903).

[5]) Grandmougin und Michel, B. 25, 981 (1892).

[6]) Vgl. z. B. H. Fischer, H. 60, 71 (1909).

[7]) Man kann das feste, allerdings nicht ganz reine Sulfit der Bad. Anilin- und Sodafabrik gebrauchen.

8. Durch saure (in geringerem Maße auch durch alkalische) Oxydationsmittel, besonders durch Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, werden die Azofarbstoffe in Diazoniumsalze und Chinone gespalten [1]).

9. Viel wichtiger ist jedoch die Einwirkung von starker Salpetersäure auf die Azoverbindungen, durch welche sie glatt in Diazoniumsalze und Nitroverbindungen zerlegt werden [2]).

$$\text{p-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3\text{-p} + 3HNO_3 =$$
$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\vdots\atop N}{N} \cdot NO_3 + C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OCH_3 + 2H_2O$$

oder

$$SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + 2HNO_3 =$$
$$\underline{SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N} \vdots N + C_6H_4(NO_3)_2 + N \cdot (CH_3)_2 + 2H_2O.$$

Da die rauchende Salpetersäure diazotierend auf die primäre Amidogruppen [3]) enthaltenden Spaltungsprodukte und zerstörend auf die Phenole wirken kann, so alkyliert man besser die Azoverbindungen, ehe man sie der Spaltung durch Salpetersäure unterwirft [4]).

Diese Spaltungsmethode kann zur **Konstitutionsermittlung von Azokörpern** besonders dann wertvolle Dienste leisten, wenn die reduktive Spaltung (vgl. S. 879) nicht nach Wunsch verläuft; dies ist z. B. bei solchen Verbindungen der Fall, die keine freie Hydroxyl- oder Aminogruppe enthalten.

Nach den bisherigen Erfahrungen werden:

a) Azofarbstoffe, welche die auxochrome Amido- oder Phenolgruppe in p-Stellung zur Azogruppe enthalten, durch rote, rauchende Salpetersäure zerlegt Die Phenolgruppe kann auch alkyliert sein.

b) Steht die auxochrome Amido- oder Phenolgruppe in o-Stellung zur Azogruppe, so erfolgt eine glatte Spaltung nur bei den $\beta$-Naphtolfarbstoffen, während bei den Farbstoffen aus p-Kresol die Reaktion nur in untergeordnetem Maße eintritt.

c) Stehen die obigen auxochromen Gruppen in m-Stellung zur Azogruppe, so findet die Spaltung nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maßstabe statt.

d) Andere Azoverbindungen, wie Azobenzol, p-Azotoluol, werden nur in geringem Maß in Diazoniumsalze verwandelt [5]).

Zur **Ausführung der Spaltung durch Salpetersäure** trägt man den Azofarbstoff bei gewöhnlicher Temperatur, ev. unter Eiskühlung, in die 10- bis 20-fache Menge roter, rauchender Salpetersäure portionenweise ein. Er löst sich in der Säure unter Farbenumschlag und Temperaturerhöhung; man sorgt, wenn nötig, für gute Kühlung, doch ist meist die gebildete Diazoverbindung in der konzentrierten Salpetersäure sehr beständig. Nach dem Eintragen läßt man noch etwa zehn Minuten stehen und gießt dann auf Eis.

Enthielt der angewandte Azofarbstoff nur eine Azo-

---

[1]) Lauth, Bl. [3] 6, 94 (1891).

[2]) Meldola und Morgan, Soc. 55, 608 (1889); Meldola und Hanes, ibid. 65, 841 (1894); Meldola und Southerden, Soc. 10, 118 (1894).

[3]) Vgl. S. 818. [4]) O. Schmidt, B. 38, 3201 (1905).

[5]) O. Schmidt, B. 38, 3204 (1905).

gruppe oder leitete er sich von einer Tetrazoverbindung ab, so können in der Regel folgende Fälle eintreten:

I. Diazoverbindung und Nitrokörper sind unlöslich in Wasser und fallen infolgedessen aus; beide werden abgenutscht; dem Filterrückstand wird der Nitrokörper durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln entzogen; die Diazoverbindung bleibt ungelöst zurück.

II. Diazoverbindung und Nitrokörper sind beide in Wasser löslich; dann führt man die Diazoverbindung in einen unlöslichen Azofarbstoff über und bestimmt den Nitrokörper im Filtrate des Azofarbstoffes, oder man entzieht den Nitrokörper der wäßrigen Lösung vor der Kupplung durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel.

III. Ist einer der beiden Spaltungskörper in Wasser unlöslich, so erfolgt die Trennung durch einfache Filtration. Ist endlich bei Darstellung des Azofarbstoffes die Diazotierung und Kombinierung mehrmals erfolgt, so entstehen bei der Spaltung mehrere Diazoverbindungen und Nitrokörper, deren Trennung von Fall zu Fall ausgearbeitet werden muß.

**Spaltung des p-1-Nitro-p-2-methoxy-azobenzols**[1] $(NO_2)\cdot(CH_3\cdot O)\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_5$. 5 g p-1-Nitro-p-2-methoxy-azobenzol werden langsam unter Kühlung in 45 ccm rote rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens läßt man zehn Minuten stehen und gießt dann auf Eis. Dabei scheidet sich in Flocken o-p-Dinitroanisol ab, das man aus heißem Wasser umkristallisiert. Das Filtrat, welches das Diazoniumsalz enthält, gießt man in alkalische, eiskalte $\beta$-Naphtollösung ein; es scheidet sich sofort der alkaliunlösliche Naphtolfarbstoff als rotbraunes Pulver ab, das man aus Eisessig umkristallisieren kann. Die Ausbeute an Dinitroanisol beträgt 69 %, die an p-Nitrobenzol-azo-$\beta$-Naphtol 78,6 % der Theorie.

10. Halogenwasserstoffsäuren wirken auf Azobenzol bei höherer Temperatur zugleich reduzierend und halogenisierend[2].

So entsteht aus Azobenzol, wenn man es im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt, salzsaures Benzidin, — das ist das Umlagerungsprodukt des Hydrazobenzols[3], — ferner Anilin und Parachloranilin[4].

Besonders leicht treten aber ähnliche Veränderungen der Azokörper durch Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung auf[5].

So erzielt man eine vollständige Veränderung des Azobenzols, wenn man dessen methylalkoholische Lösung mit Salzsäuregas nur in der Kälte sättigt und nach einigem Stehen die Lösung auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt.

Unter den Produkten der Reaktion befinden sich neben größeren Mengen von Benzidin, Anilin und p-Chloranilin ca. 7—8 % Tetrachlor-p-aminodiphenylamin. Der Chlorwasserstoff wirkt hier also hydrogenisierend zu Hydrazobenzol und Anilin.

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5 + 2HCl = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 + Cl_2$$
$$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5 + 2HCl = 2C_6H_5\cdot NH_2 + 2Cl_2.$$

Das Hydrazobenzol wird dann zu Benzidin umgelagert, das Anilin teilweise zu p-Chloranilin chloriert.

---

[1] O. Schmidt, B. 38, 3208 (1905).
[2] Zinin, A. 137, 376 (1866); Werigo, A. 165, 202 (1873).
[3] Vgl. S. 887.
[4] Schmitt mit Siepermann, J. pr. 19, 314 (1879).
[5] Jacobson, A. 367, 304 (1909).

### c) Quantitative Bestimmung.

Auch zur quantitativen Bestimmung der Azoverbindungen verwendet man ihre unter Entfärbung verlaufende Spaltung durch Reduktion.

Unter Anwendung von **Titantrichlorid** [1]) **als Reduktionsmittel** in stark salzsaurer Lösung geht diese Spaltung quantitativ vor sich, wobei auf eine Azogruppe vier Moleküle des Trichlorids in Reaktion treten [2]).

$$R \cdot N:N \cdot R_1 + 4TiCl_3 + 4HCl = R \cdot NH_2 + R_1 \cdot NH_2 + 4TiCl_4.$$

Diese Methode hat zur Voraussetzung, daß der zu untersuchende Azokörper in Wasser oder Alkohol löslich ist, was bei den meisten Azofarben der Fall ist, oder sich durch Sulfonieren ohne Zersetzung in eine wasserlösliche Verbindung umwandeln läßt.

Wenn der Azokörper mit Salzsäure keinen Niederschlag gibt, ist der Gang der Analyse ein sehr einfacher, indem der Azokörper als sein eigener Indikator wirkt. Der Farbenumschlag ist besonders gut, wenn man 25 ccm 20%ige Seignettesalzlösung zusetzt [3]).

Man titriert die kochendheiße, stark salzsäurehaltige Lösung unter Einleiten von Kohlensäure mit der eingestellten Titantrichloridlösung [4]) bis die Farbe verschwindet.

Zur **Titerstellung der Titanchloridlösung** benutzt man eine Eisenoxydsalzlösung von bekanntem Gehalt. Ein abgemessenes Volumen dieser Lösung wird ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit der Titanlösung titriert unter Verwendung einer Lösung von Rhodankalium als Indikator, die dem Kolbeninhalte in reichlicher Menge zugegeben wird. Als Urtiter verwendet man Mohrsches Salz ($SO_4Fe \cdot SO_4(NH_4)_2 + 6H_2O$), wovon 14 g in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst werden. Diese Lösung wird auf 1 l eingestellt. Zu 50 ccm dieser Lösung (= 0,1 g Fe) wird ca. $^n/_{50}$ Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung zugegeben. Dann Rhodankalium zugefügt und bis zur Entfärbung mit Titantrichlorid titriert. Die Eisenlösung ist fast unbegrenzt haltbar. [5])

Bei vielen Azokörpern, besonders aber bei solchen, die sich vom Benzidin und ähnlich konstituierten Basen ableiten, wird die Reduktion infolge der Unlöslichkeit des Farbstoffes in Säuren bedeutend verlangsamt, und der Endpunkt ist nicht leicht mit Sicherheit festzustellen. In solchen Fällen empfiehlt es sich, unter Einleiten von Kohlensäure einen Überschuß der Titanchloridlösung in die kochende Lösung des Azokörpers einfließen zu lassen und nach dem Abkühlen mit eingestellter Eisenalaunlösung zurückzutitrieren [6]).

**Analyse von o-Benzolazo-p-nitrobenzanilid mittels Titantrichlorid.** [7]) Da bei einer Behandlung dieses Azokörpers mit Titanchlorid neben der Reduktion der Azogruppe zu zwei Aminresten auch eine solche der Nitrogruppe zu einem Aminrest stattfindet, so sind zur Reduktion eines Mol. Azokörpers 10 Mol. Titanchlorid erforderlich.

Zur Analyse selbst wurde eine Titanchloridlösung von 1,8% verwandt, die durch Verdünnen des von de Haen bezogenen Präparates dargestellt und deren Gehalt durch Titration mit Eisenchlorid bestimmt wurde. Von dieser Lösung wurden 25 ccm unter Einleiten von $CO_2$ zum Sieden erhitzt und mit einer alkoholischen Lösung von 0,0865 g des Azokörpers

---

[1]) Vgl. in diesem Werke 2. Bd. S. 216.

[2]) E. Knecht, B. 36, 167 (1903); E. Knecht und Eva Hibbert, B. 36, 1552 (1903).

[3]) E. Knecht und E. Hibbert, B. 38, 3319, Fußnote (1905).

[4]) Etwa 20%ige Titantrichloridlösung ist jetzt auch im Handel erhältlich.

[5]) Knecht und Hibbert, B. 36, 1551 [1903]; H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittelung, S. 876. Verl. Springer 1909.

[6]) Knecht und Hibbert, B. 36, 1552 [1903].

[7]) E. Sichel, Dissertation S. 42, Berlin 1903.

versetzt. Obwohl dieser in Wasser völlig unlöslich, trat eine sofortige Reduktion ein. Nach viertelstündigem schwachen Erwärmen wurde die unverbrauchte Menge Titanchlorid mit Eisenchlorid zurücktitriert. Zur völligen Reduktion der Nitroazoverbindung waren 21,37 ccm Titanchloridlösung berechnet, nach der beschriebenen Analyse wurden 21,35 ccm verbraucht.

### 2. Gemischte Azoverbindungen Ar · N : N · R.

**In ihnen sind die zwei freien Valenzen der Azogruppe durch einen aliphatischen und einen aromatischen Rest abgesättigt.**

Darstellung: 1. Azophenylmethyl und Azophenyläthyl und ebenso Azoallylphenyl und Azophenylnitrobenzyl stellt man durch Oxydation der entsprechenden Hydrazine in ätherischer Lösung mit Quecksilberoxyd dar [1]);

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3 + O = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH_3 + H_2O,$$

ersteres entsteht auch bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin [2]).

Das Amid der Benzolazokarbonsäure [3]) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot COOH$ bildet sich bei der Oxydation von Phenylsemikarbazid $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

2. Die meisten gemischten Azoverbindungen sind aber durch Umsetzung von Diazoniumsalzen mit solchen Substanzen der aliphatischen Reihe gewonnen worden, die ein leicht austauschbares Wasserstoffatom am Kohlenstoff gebunden enthalten, wie z. B. der Acetessigester, dessen Natriumsalz mit Diazoniumsalzen Benzolazoacetessigester liefert [4]).

$$CH_3CO \cdot CH \cdot Na \cdot COOR + \underset{\overset{\vdots}{N}}{C_6H_5NCl} = \underset{N:N \cdot C_6H_5}{CH_3COCH(COOR)} + NaCl$$

Ebenso bildet die Enolform des Tribenzoylmethans ein schön kristallisierendes Kupplungsprodukt [5]).

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot OH \\ \| \\ \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CO \end{matrix} \!\!> C \end{array} + OH \cdot N:N \cdot C_6H_5 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot N:N \cdot C_6N_5 \\ \| \\ \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} \!\!> C \end{array} + H_2O$$

3. Auch Nitromethan reagiert mit Benzoldiazoniumnitrat, wobei ein Formazylderivat (ein Körper, der zugleich die Azo- und Hydrazogruppe enthält) entsteht [6]),

$$CH_3 \cdot NO_2 + 2C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH = NO_2 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow N:N \cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

ferner Malonsäure mit verschiedenen Diazoniumsalzen unter Bildung von Formazylkarbonsäure und Formazylwasserstoff [7]).

---

[1]) E. Fischer und Ehrhardt, A. 199, 328 (1879); E. Fischer, B. 29, 793 (1896); J. Tafel, B. 18, 1742 (1885); E. Fischer und Knoevenagel, A. 239, 205 (1887); Paal und Bodewig, B. 25, 2903 (1892). [2]) Baly und Tuck, Soc. 89, 986 (1906).

[3]) Thiele, B. 28, 2599 (1895); Joung, Soc. 67, 1067 (1895).

[4]) Victor Meyer, B. 9, 384 (1876); V. Meyer und Züblin, B. 11, 1418 (1878); 17, 1928 (1884); Claisen, B. 25, 746 (1892); Bülow, B. 32, 197 (1899).

[5]) Dimroth und Hartmann, B. 41, 4013 (1908).

[6]) Bamberger, B. 27, 155 (1894); Bamberger, Schmidt und Levinstein, B. 33, 2043 (1900); vgl. auch Friese, B. 8, 1078 (1875).

[7]) v. Pechmann, B. 25, 3175 (1892); Busch und Frey, B. 36, 1362 (1903); Busch und Wolbring, J. pr. 71, 366 (1905).

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C\begin{matrix} \diagup N : N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown COOH \end{matrix} \qquad C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C\begin{matrix} \diagup N : N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown H \end{matrix}$$

Formazylkarbonsäure — Formazylwasserstoff

4. Formazyle entstehen auch durch die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf die Hydrazone der Aldehyde und ähnlicher Verbindungen [1]).

$$CH_3CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 + OH \cdot N : N \cdot C_6H_5 = H_2O + CH_3CO \cdot C\begin{matrix} \diagup N : N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown N \cdot NH\, C_6H_5 \end{matrix}$$

Benzolazo-äthan und -methan sind eigentümlich riechende Flüssigkeiten, die anderen fettaromatischen Azoverbindungen sind gut kristallisierende Substanzen; die Formazyle gehören auch zu den Farbstoffen, doch ist von ihrer Anwendung nichts bekannt [2]).

## Anhang.

Zu den gemischten Azokörpern sind auch diejenigen Verbindungen zu zählen, in denen die Azogruppe das Bindeglied zwischen einem Benzolkern und einem anderen Ringsystem bildet.

So entsteht z. B. durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkalische oder eisessigsaure Lösung des Phenylmethylpyrazolons das Phenylmethylpyrazolon-azo-benzol [3]).

$$\begin{matrix} & N \cdot C_6H_5 & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ N & & CO \\ \| & & | \\ CH_3 \cdot C & — & CH \cdot N : N \cdot C_5H_5 \end{matrix}$$

Die bequem zugänglichen Azopyrazolone I lassen sich leicht mittels Phosphoroxychlorid in Chlorpyrazole II verwandeln und diese sich glatt durch alkalische Reduktionsmittel in Azopyrazole III überführen [4]).

$$\text{I}\ \begin{matrix} & N \cdot C_6H_5 & \\ N & & C \cdot OH \\ \| & & \| \\ CH_3 \cdot C & — & C \cdot N : N \cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix} & N \cdot C_6H_5 & \\ N & & C \cdot Cl \\ \| & & \| \\ CH_3 \cdot C & — & C \cdot N : N \cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \text{III}\ \begin{matrix} & N \cdot C_6H_5 & \\ N & & CH \\ \| & & \| \\ CH_3 \cdot C & — & C \cdot N : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Auch Pyrazolin läßt sich mit Benzoldiazoniumchlorhydrat verkuppeln [5]), und das gleiche gilt vom Pyrrol und seinen Homologen [6]).

Die Farbstoffe, die Burian [7]) nach den üblichen Kupplungsmethoden durch Kombination von Purinen und Imidazolen mit

---

[1]) Meyer und Jacobson, II, 1. S. 334, Literatur vgl. Lehrbuch d. org. Chemie, Veit & Comp. (1902).

[2]) Nietzki, Organische Farbstoffe, S. 91 (1906).

[3]) Knorr, A. 238, 183 (1887); Eibner, B. 36, 2687 (1903); Eibner und Laue, B. 39, 2022 (1906).

[4]) Michaelis, A. 338, 183 (1904).

[5]) Wirsing, J. pr. 50, 544 (1894).

[6]) O. Fischer und E. Hepp, B. 19, 2251 (1886); Khotinsky und Soloweitschik, B. 42, 2509 (1909).

[7]) Burian, B. 37, 686, 708 (1904); Zschrft. f. physiol. Ch. 51, 426 (1907).

Diazoniumsalzen erhielt, sind jedenfalls auch als Azoverbindungen anzusprechen[1]). Z. B. Xanthin-azo-p-dichlorbenzol.

```
HN — CO
|     |
CO   C — NH
|     ||      >C · N : N · C6H3Cl2
HN — C — N
```

## VII. Hydrazogruppe HN · NH.

**Die zweiwertige Hydrazogruppe besteht aus zwei einfach untereinander gebundenen Imidgruppen.**

Die Abkömmlinge des Hydrazobenzols, in welchem die Hydrazogruppe als Bindeglied zwischen zwei aromatischen Resten fungiert, werden Hydrazoverbindungen[2]) genannt. Nur von ihnen, die in innigster Beziehung zu den Azoverbindungen stehen, soll hier die Rede sein.

### 1. Bildung.

1. Durch Reduktion verwandelt sich die Azogruppe in die Hydrazogruppe.

$$\underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5} + H_2 = \underset{\text{Hydrazobenzol}}{C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5}.$$

2. Auch aus den Azoxy- und aus den Nitrokörpern direkt kann man die Hydrazoverbindungen darstellen[2]).

### 2. Eigenschaften.

1. Die aromatischen Hydrazoverbindungen sind farblose, meist gut kristallisierende Substanzen, die sich an der Luft — und besonders in feuchtem Zustand — zu färben beginnen. Dieses charakteristische Verhalten ist eine Folge der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffes, der die Hydrazoverbindungen in Azokörper verwandelt.

2. Sie lösen sich nicht in Wasser, jedoch leicht in Alkohol und lassen sich besonders gut aus warmem Ligroin umkristallisieren.

3. Die Hydrazogruppe besitzt weder sauren noch basischen Charakter.

### 3. Reaktionen.

1. Sie lassen sich leicht zu Azokörpern oxydieren[3]).

2. Durch energische Reduktion wird die Stickstoffbindung in der Hydrazogruppe gelöst; dabei entstehen primäre Amine[4]).

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_5.$$

[1]) Hans Fischer, Zschrft. f. physiolog. Ch. 60, 73 (1909).

[2]) Vgl. dieses Werk 2. Bd. 232 f. Über Methoden zur Darstellung von Alkylhydrazinen R · NH · NH · R, und Alkyl-arylhydrazinen R · NH · NH · Ar siehe Knorr, A. Köhler, B. 39, 3257 (1906); Knorr, A. Weidel, B. 42, 3523 (1909); Thiele, B. 42, 2575 (1909). [3]) Vgl. dieses Werk 2. Bd. 114, 235; vgl. S. 850 u. 869.

[4]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Ch. II. 272 (1902).

3. Beim Destillieren — also beim Erhitzen auf höhere Temperaturen — reduziert sich ein Teil der Hydrazoverbindung auf Kosten der anderen, so daß Amine und Azokörper entstehen [1]).

$$2\,Ar \cdot NH \cdot NH \cdot Ar = Ar \cdot N : N \cdot Ar + 2\,ArNH_2.$$

4. Die Wasserstoffatome der Hydrazogruppe $\dot{H}N \cdot \dot{N}H$ sind substituierbar.

a) Bei längerem Kochen von Hydrazobenzol mit Essigsäureanhydrid erhält man z. B. das Diacetylhydrazobenzol [2])

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot N & - & N \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ CH_3 \cdot CO & & CO \cdot CH_3 \end{array};$$

in der Kälte reagieren die beiden Körper unter Bildung von Monoacetylhydrazobenzol [3]).

b) Bei der Einwirkung von 2 Mol. Phenylisozyanat auf 1 Mol. Hydrazobenzol bei Gegenwart von etwas Benzol bei 150° findet glatte Substitution zu einem Harnstoffderivat statt [4]).

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \dot{N}H \\ \dot{N}H \\ \dot{C}_6H_5 \end{array} + 2\,OC \cdot N \cdot C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{N} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \dot{N} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \dot{C}_6H_5 \end{array}$$

c) Nicht so leicht reagiert Phenylsenföl; bei dieser Reaktion wird nur ein Wasserstoffatom ausgetauscht [5]).

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 + S : C : N \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C_6H_5 \quad S : C \langle NH \cdot C_6H_5$$

d) Die Benzoylierung der Hydrazokörper findet nur schwierig statt, und es gelingt auch hier nur eine Benzoylgruppe in das Hydrazobenzol einzuführen [6]).

5. Mit Karbonylen kondensieren sich die Hydrazoverbindungen, wobei der Karbonylsauerstoff und die beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe als Wasser austreten [7]).

Z. B. beim Erhitzen von Hydrazobenzol oder einem seiner Homologen oder Substitutionsprodukten mit einem geringen Überschuß eines Aldehyds auf 120—150°, solange noch Wasserabspaltung eintritt, findet folgende Umsetzung statt [8]):

$$\begin{array}{l} R_1 \cdot NH \\ R_2 \cdot \dot{N}H \end{array} + O : \overset{R_3}{\overset{|}{C}} \cdot H = \begin{array}{l} R_1 \cdot N \\ R_2 \cdot \dot{N} \end{array} \rangle \overset{R_3}{\overset{|}{C}}H + H_2O$$

6. Durch salpetrige Säure wird das Hydrazobenzol in der Wärme zu Azobenzol oxydiert [9]).

---

[1]) Melms, B. 3, 554 (1870); Lermontow, B. 5, 235 (1872); Stern, B. 17, 380 (1884).
[2]) Schmidt und Schultz, A. 207, 327 (1881).
[3]) Stern, B. 17, 380 (1884). [4]) Goldschmidt und Rosell, B. 23, 490 (1890).
[5]) Marckwald, B. 25, 3115 (1892).
[6]) Biehringer und Busch, B. 35, 1964 (1902); P. Freundler, C. r. 134, 1510 (1902); Biehringer und Busch, B. 36, 139 (1903).
[7]) v. Perger, M. 7, 191 (1886); Müller, B. 19, 1771 (1886); Cornelius und Homolka, B. 19, 2239 (1886). [8]) Cornelius, B. 20, R. 491 (1887).
[9]) Baeyer, B. 2, 683 (1869); E. Fischer, A. 190, 181 (1877).

7. Die bemerkenswerteste Reaktion der Hydrazoverbindungen ist jedoch ihre Umlagerung in basische Isomere, die sie unter dem Einfluß von Säuren, Säurechloriden, Anhydriden, Benzaldehyd, Chlorzink[1]) und vor allem salzsaurer Zinnchlorürlösung erleiden[2]).

a) Umlagerung bei unbesetzten Parastellungen der Hydrazoverbindung **(Benzidinumlagerung).**

§ Wenn die Benzolwasserstoffe in Parastellung zur Hydrazogruppe nicht substituiert sind, so findet Umlagerung in eine Diphenylbase (Benzidin) statt.

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2$$

Hydrazobenzol — Benzidin

Die Umlagerung ist beim Hydrazobenzol so vollständig, daß sie zum qualitativen Nachweis sehr geringer Mengen dieses Körpers verwendet werden kann[3]).

**Darstellung von Benzidin**[4]). Hydrazobenzol wird mit konzentrierter Salzsäure übergossen und das Reaktionsgemisch ca. fünf Minuten sich selbst überlassen. Man versetzt dann mit Wasser, macht mit Natron alkalisch, schüttelt das freie Benzidin mit Äther aus und kristallisiert es nach dem Verdunsten des Äthers aus Wasser um. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das schwerlösliche Benzidinsulfat kann man übrigens durch bloßen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu dem mit Wasser versetzten salzsauren Reaktionsgemisch ausfällen.

§§ Neben dieser Di-para-Umlagerung macht sich auch in geringerem Maße eine Para-ortho-Umlagerung geltend[5]),

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow (NH_2)C_6H_4 - C_6H_4NH_2$$

Diphenylin

und endlich sind auch Anhaltspunkte für das Entstehen geringfügiger Mengen eines dritten Isomeren (Diphenylaminderivat, Semidin-Umlagerung) zu verzeichnen[6]).

§§§ Sehr häufig geht man bei der Darstellung der Umlagerungsprodukte der Hydrazoverbindungen nicht von diesen selbst, sondern von den Azoverbindungen aus, die unter der Einwirkung von salzsaurem Zinnchlorür zu Hydrazoverbindungen reduziert werden und dann durch dasselbe Reagens die Umlagerung erleiden. Selbstverständlich findet bei dieser Operation auch eine teilweise Aufspaltung der Azogruppe und Bildung von Aminen statt[7]).

**Reduktion und Umlagerung des o-Aethoxy-azobenzols**[8]). Je 5 g o-Äthoxyazobenzol werden in 10 ccm Alkohol suspendiert und auf einmal mit 9 g kristallisiertem Zinnchlorür versetzt; beim Umschütteln tritt die Reaktion unter lebhaftem Erwärmen ein. Nachdem

---

[1]) Stern, B. 17, 379 (1884); Bandrowski, B. 17, 1181 (1884); Cleve, Bl. [2] 45, 188 (1886); Löb, B. 33, 2329 (1900); Gintl, Z. ang. 15, 1329 (1902).

[2]) Schmidt u. Schultz, A. 207, 330 (1881); Schultz, B. 17, 463 (1884); Täuber, B. 25, 1022 (1892); Jacobson und Fischer, B. 25, 994 (1892); Witt und Schmidt, B. 25, 1013 (1892); Witt und v. Helmont, B. 27, 2352 (1894); Witt und Buntrock, B. 27, 2366 (1894). [3]) Schultz, A. 207, 315 (1881).

[4]) Nach Gattermann, Die Praxis d. org. Chemikers, 1905, S. 201.

[5]) G. Schultz, A. 207, 311 (1881).

[6]) Nölting und A. Meyer, Ch. Ztg. 18, 1095 (1894); Jacobson, B. 28, 2557 (1895); Jacobson, Franz und Hönigsberger, B. 36, 4082 (1903).

[7]) Vgl. S. 879. [8]) Jacobson, Franz und Hönigsberger, B. 36, 4072 (1903).

von selbst keine weitere Erwärmung mehr stattfindet, erhitzt man noch zehn Minuten auf dem Wasserbade am Steigrohr. Sobald die jetzt farblos gewordene Flüssigkeit abgekühlt ist, fügt man allmählich 40 ccm einer 12%igen Salzsäure hinzu und läßt 24 Stunden stehen. Die entstandenen Basen setzt man darauf durch überschüssige Natronlauge in Freiheit und destilliert die Spaltungsbasen (Anilin und o-Phenetidin) mit Wasserdampf ab; in der rückständigen Flüssigkeit sind nun die Umlagerungsbasen suspendiert, welche nach dem Erkalten abfiltriert werden. Die Ausbeute an Spaltungsbasen beträgt 18%, die an Umlagerungsbasen 74%.

b) Umlagerung bei substituierter Parastellung der Hydrazoverbindung.

Wenn eines der in Parastellung zur Hydrazogruppe befindlichen Wasserstoffatome besetzt ist, so können folgende Umlagerungen eintreten.

1. Durch Abspaltung des Substituenten Benzidin-Umlagerung. „Umlagerung unter Abspaltung“.

$$R\cdot\text{⬡}\cdot NH\cdot NH\cdot\text{⬡} \longrightarrow NH_2\cdot\text{⬡}-\text{⬡}\cdot NH_2$$

2. Durch einfache Umlagerung ohne Abspaltung Bildung einer Diphenylbase. „Diphenylin-Umlagerung“.

$$R\cdot\text{⬡}\cdot NH\cdot NH\cdot\text{⬡} \longrightarrow \text{⬡}(NH_2)(R)-\text{⬡}\cdot NH_2$$

(im Produkt: $NH_2$ oben, R unten am ersten Ring)

3. Umlagerung unter o-Semidin oder p-Semidinbildung. „Semidinumlagerung“.

$$R\cdot\text{⬡}\cdot NH\cdot NH\cdot\text{⬡}$$

↙ ↘

$$\text{⬡}(NH_2)(R)\cdot NH\text{⬡} \qquad R\cdot\text{⬡}NH\cdot\text{⬡}\cdot NH_2$$

ein Orthosemidin — ein Parasemidin

Diese vier Umlagerungsprozesse können alle nebeneinander verlaufen, oder es kann ein bestimmter Prozeß derart die Oberhand gewinnen, daß die übrigen zu Nebenreaktionen herabgedrückt werden oder auch gänzlich fortfallen.

Neben der Umlagerung findet ferner natürlich stets eine partielle Spaltung statt.

$$R\cdot\text{⬡}NH\cdot NH\text{⬡} + H_2 = R\cdot\text{⬡}\cdot NH_2 + NH_2\cdot\text{⬡}$$

Unter Umständen können mithin aus einem und demselben Hydrazokörper gleichzeitig sechs verschiedene Basen gebildet werden.

Welche Wirkungen nun die einzelnen bisher geprüften Substituenten auf die Umlagerungsart ausüben, ist aus der nachstehenden von Jacobson[1]) zu-

[1]) Jacobson, A. 303, 296 (1898). Vgl. auch P. Jacobson (mit Düsterbehn, Fischer, Fertsch, Große, Heber, Heinrich, Heubach, Jaenicke, Klein, Kunz, Lischke, Marsden, Meyer, Schkolnik, Schwarz, Steinbrenk, Strübe, Tiges), B. 25, 992 (1892); 26, 681, 688 (1893); 28, 2557 (1895); 29, 2680 (1896); O. N. Witt und

sammengestellten Tabelle zu ersehen. In ihr bedeutet ein dreifacher Strich, daß der betreffende Prozeß in erheblichem Umfang eintritt, ein doppelter Strich, daß er als Nebenreaktion (5—15 %) sich abspielt, ein einfacher Strich, daß er nur in sehr untergeordnetem Maße beobachtet wurde.

| Substituenten | Umlagerung unter Abspaltung | Orthosemidin | Parasemidin | Diphenylbase |
|---|---|---|---|---|
| Cl. . . . . . . . . . | ‖ | ‖‖ | \| | ‖‖ |
| Br . . . . . . . . . | \| | ‖‖ | \| | ‖‖ |
| J . . . . . . . . . . | ? | ‖ | 0 | ‖‖ |
| $OC_2H_5$ . . . . . . . . | 0 | ‖‖ | ‖ | 0 |
| $OCO \cdot CH_3$ . . . . . . . | ‖ | 0 | 0 | ‖‖ |
| $N(CH_3)_2$ . . . . . . . | 0 | \| | 0 | ‖‖ |
| $NH \cdot CO \cdot CH_3$ . . . . . . | 0 | 0 | ‖‖ | 0 |
| $CH_3$ . . . . . . . . . | 0 | ‖‖ | ? | ? |
| COOH . . . . . . . . | ‖‖ | ? | 0 | 0 |

**Reduktion und Umlagerung des m-Toluolazophenetols**[1] $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Man trägt 25 g m-Toluolazophenetol allmählich in 400 g gelinde erwärmte Zinnchlorürlösung (40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38 %iger Salzsäure) ein. Die anfangs klare, weinrot gefärbte Lösung trübt sich nach kurzer Zeit und scheidet bis zum nächsten Tage eine beträchtliche Menge eines harzigen Zinndoppelsalzes aus. Man trennt es von der Mutterlauge, löst es in 400 ccm Wasser und entzinnt mit Schwefelwasserstoff. Die filtrierte, im Schwefelwasserstoffstrom auf ca. 150 ccm eingeengte Flüssigkeit scheidet nun auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure ca. 3 g reines salzsaures Orthosemidin ab.

Die von dem harzigen Zinnsalz abgegossene Lauge sättigt man partiell mit Ätznatron; aus der noch sauren warmen Flüssigkeit kristallisiert dann in reichlicher Menge ein schwerlösliches Chlorhydrat fast zinnfrei aus. Es wird in heißem Wasser gelöst und die freie Base mit Ammoniak ausgeschieden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man so ca. 2 g reines Parasemidin.

---

Schmidt, B. 25, 1013 (1892); Täuber, B. 25, 1019 (1892); O. N. Witt und Helmolt, B. 27, 2700 (1894); O. N. Witt und Buntrock, B. 27, 2358 (1894); Jacobson, A. 287, 97, 145 (1895).

[1]) Jacobson, Düsterbehn, Klein und Schkolnik, A. 287, 170 (1895).

# Aminosäuren

bearbeitet von

Dr. **P. Blumberg** in Berlin.

Die **Aminosäuren enthalten zwei charakteristische Gruppen, die einwertige $NH_2$-(Amino-)Gruppe und die einwertige COOH-(Karboxyl-) Gruppe.**

Je nach dem Vorhandensein weiterer Merkmale, ihrer Zahl und gegenseitigen Stellung lassen sich die Aminosäuren in folgende Klassen ordnen:

1. α-Monoaminosäuren, z. B. Alanin = [α-Aminopropionsäure $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ (S. 891).

2. β-, γ-, δ-Aminosäuren, z. B. β-Aminobuttersäure $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$ (S. 899).

3. Oxyaminosäuren, z. B. Serin α-Amino-β-oxypropionsäure $CH_2OH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ (S. 902).

4. Diaminosäuren, z. B. Lysin α,ε-Diaminokapronsäure $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ (S. 906).

5. Aminosäuren im weiteren Sinne, z. B. Prolin = Pyrrolidin-α-Karbonsäure

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH \cdot COOH \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & NH & \end{array}$$

(S. 908).

Die Chemie der Aminosäuren wird von dem Bestreben beherrscht, ihre Beziehungen zu den Eiweißkörpern festzustellen und diese letzteren schließlich aus ihnen aufzubauen. Eine große Zahl von Aminosäuren wird beim Abbau der Eiweißkörper erhalten — für einige Glieder ist dies bisher die einzige, für viele die rationellste Gewinnungsart —, und dieser Zusammenhang soll auch für die folgenden Ausführungen hauptsächlich maßgebend sein[1]).

## I. Übersicht über die Darstellung von Aminosäuren.

1. Umsetzung von Ammoniak mit halogenierten Säuren

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{CH_2Cl \cdot COOH} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Glykokoll}}{CH_2(NH_2) \cdot COOH} + NH_4Cl$$

---

[1]) Vgl. Emil Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. (1906.) Emil Abderhalden, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der speziellen Eiweißchemie. (1909).

2. Verwendung von Phtalimid

$$\underset{\text{Chloressigester}}{CH_2Cl \cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Phtalimid-kalium}}{KN:(CO)_2:C_6H_4} = C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + KCl$$

$$C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 3\,H_2O = \underset{\text{Phtalsäure}}{C_6H_4:(COOH)_2} + \underset{\text{Glykokoll}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH} + C_2H_5OH$$

3. Einwirkung von Blausäure und Ammoniak auf Aldehyde und Ketone

$$CH_3 \cdot CHO + HCN = CH_3 \cdot CH(OH)CN$$
$$CH_3 \cdot CH(OH)CN + NH_3 = CH_3 \cdot CH(NH_2)CN + H_2O$$
$$CH_3 \cdot CH(NH_2)CN + 2\,H_2O = CH_3 \cdot CH(NH_2)COOH + NH_3$$

4. Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Säuren

$$\underset{\text{Fumarsäure-ester}}{CO_2C_2H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2C_2H_5} + NH_3 = \underset{\text{Asparaginsäure-ester}}{CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2C_2H_5}$$

5. Oxydationsmethoden.

6. Reduktionsmethoden.

$$\underset{\text{Nitromalonsäure}}{COOH \cdot CH(NO_2) \cdot COOH} \xrightarrow{6H} \underset{\text{Aminomalonsäure}}{COOH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH}$$

7. Andere Reaktionen, die zu Aminosäuren führen (Erlenmeyer, v. Braun). (S. 898, 908.)

8. Am Stickstoff substituierte Aminosäuren werden — außer durch direkte Alkylierung der fertigen Säuren — dann erhalten, wenn an Stelle von Ammoniak Amine, z. B. Methylamin, Allylamin, Anilin, Dimethylamin angewendet werden. Tertiäre Amine führen zu Betainen (S. 894).

## A. Darstellung von α-Monoaminosäuren.

### *1. Umsetzung von Ammoniak mit halogenierten Säuren.*

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{CH_2Cl \cdot COOH} + 2NH_3 = \underset{\text{Glykokoll}}{CH_2(NH_2)COOH} + NH_4Cl$$

Dieses Verfahren zeichnet sich durch Einfachheit und allgemeine Anwendbarkeit aus; fast alle Gruppen der Aminosäuren lassen sich nach dieser Reaktion erhalten.

Zur Amidierung kommt Ammoniak in verschiedener Form zur Anwendung. Man arbeitet mit wäßrigen oder alkoholischen Lösungen, die bei niederer Temperatur mit dem Gase gesättigt worden sind, oder mit reinem, verflüssigtem Ammoniak. Gewöhnlich schließt man das Reaktionsgemisch in Glasröhren ein und läßt es entweder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt beim Arbeiten mit Ammoniaklösungen auf 100—120°.

Von den halogenierten Säuren zeigen die Bromderivate die günstigsten Verhältnisse, sowohl was Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials als auch Leichtigkeit und Vollständigkeit der Reaktion betrifft.

Als Nebenprodukte bilden sich Iminosäuren, z. B. bei Chloressigsäure die Diglykolamidsäure $NH(CH_2 \cdot COOH)_2$; diese Produkte machen die Hauptmenge aus, wenn Ammoniak nicht in sehr starkem Überschuß angewendet wird. In manchen Fällen entstehen an Stelle der erwarteten Aminosäuren

Säureamide; so liefert Brombernsteinsäure die Malaminsäure[1] $COOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Daneben wird unter geeigneten Bedingungen bis zu 18 % Asparaginsäure gebildet. Erst wenn Ammoniak durch seine schwächer basischen Substitutionsprodukte ersetzt wird, verläuft die Reaktion immer mehr in normaler Weise[2]. Perkin und Duppa[3]) erhitzten Bromessigsäure mit Ammoniak, Cahours[4]) Chloressigsäure mit einer Lösung von Ammoniak in verdünntem Alkohol. Für größere Substanzmengen gibt Kraut[5]) folgende Vorschrift:

**Darstellung von Glykokoll.** Man läßt in einen Ballon, der 12—13 Liter Ammoniakwasser von 26,5 % enthält, die Lösung von 1 kg Monochloressigsäure in gleichviel Wasser eintropfen und rührt dabei mit einer Turbine. Nach 24stündigem Stehen bläst man den größten Teil des überschüssigen Ammoniaks ab, verdampft auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks, kocht die rückständige Lösung mit frisch gefälltem Kupferoxyd und filtriert. Aus der tiefblauen Lösung kann der größte Teil des Glykokollkupfers durch Kristallisation erhalten werden. — Statt dessen kann man auch zur Trockne verdampfen, den Rückstand in zwei Liter Waser lösen und zwei Liter wasserfreien Alkohol zusetzen. Man filtriert das Glykokollkupfer nach 24 Stunden ab und wäscht es nacheinander mit Weingeist von 60, 80 und 90 % bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und bis der Weingeist ungefärbt abfließt. Dann löst man das Glykokollkupfer in Wasser, versetzt mit etwas frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und kocht einige Minuten, worauf sich das Schwefelkupfer gut absetzt. Es wird mit heißem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats beim Kochen mit Kupferoxyd farblos bleibt. Nach dem Einengen der wäßrigen Lösung kristallisiert das Glykokoll in farblosen Kristallen.

Aus Monobrombuttersäure (I) erhält man *Aminobuttersäure* (II)

$$\text{(I)}\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH + 2NH_3 = \text{(II)}\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + NH_4Br$$

**Darstellung von α-Aminobuttersäure.** 100 g Brombuttersäure werden in kleinen Portionen und unter guter Kühlung in 400 g wäßrige, bei 0° gesättigte Ammoniaklösung eingetragen, diese klare Lösung in geschlossenen Röhren sechs Stunden auf 100° erhitzt und dann die gelb gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation verdampft. Diese konzentrierte Lösung wird mit dem fünffachen Volumen Alkohol (95 %) versetzt und dann drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Zur vollständigen Reinigung löst man die abgeschiedene Aminosäure mehrmals in der vierfachen Menge Wasser und fällt sie in der gleichen Weise durch Alkohol. Ausbeute 57 % der Theorie[6]).

Die Trennung der Aminosäure vom gleichzeitig entstandenen Chlor- oder Bromammonium wird häufig mit Hilfe von Bleihydroxyd bewirkt, wobei das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und dieser letztere wieder fortgekocht werden muß[7]).

Auf analoge Weise kann man eine sehr große Zahl von Aminosäuren darstellen.

Zur Erhöhung der Ausbeute sind verschiedene Modifikationen und Zusätze versucht worden. Nencki[8]) erhitzte Chloressigsäure mit dem dreifachen Gewichte trockenen, gepulverten Ammoniumkarbonats im offenen Kölbchen in einem Schwefelsäurebade und erhielt 20 % der theoretischen Menge

---

[1]) Walden u. Lutz, B. 30, 2795 (1897); Lutz, B. 35, 4369 (1902); 41, 841 (1908); vgl. auch Fischer und Reif, A. 363, 119 (1908).

[2]) Fischer und Raske, B. 40, 1051 (1907).

[3]) Perkin und Duppa, A. 108, 112 (1858).

[4]) Cahours, A. 109, 30 (1859). [5]) Kraut, A. 266, 295 (1891).

[6]) E. Fischer, B. 33, 2388 (1900).

[7]) Clark und Fittig, A. 139, 202 (1866).

[8]) Nencki, B. 16, 2827 (1883).

von Glykokoll. Soda[1]) oder Ammoniumkarbonat[2]) werden häufig der wäßrigen Ammoniaklösung zugesetzt. Optisch-aktive Halogenkarbonsäuren müssen möglichst schonend behandelt werden, um Razemisierung zu vermeiden[3]).

Auch Säuren mit längerer Kohlenstoffkette reagieren mit Ammoniak. α-Monobrom-stearinsäure liefert mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak, sieben bis acht Stunden auf 135—140° erhitzt, die α-Aminostearinsäure[4]).

**Die Malonestermethode[5]).** Vgl. auch 2. Bd. 557 ff.

Der Malonsäureester besitzt eine Methylengruppe, deren Wasserstoffatome einerseits durch Natrium, anderseits durch Brom ersetzbar sind. Auf diese Eigenschaft gründete E. Fischer eine allgemeine Synthese der α-bromierten Säuren, welche mit Ammoniak umgesetzt Aminosäuren liefern:

$$\underset{\text{Natrium-malonester}}{\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}} + \underset{\text{Alkylchlorid}}{Cl \cdot R} \longrightarrow \underset{\text{Alkylsubstituierter Malonsäureester}}{\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH \cdot R \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}} \xrightarrow{+Br} \underset{\text{Bromierter Alkylmalonester}}{\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CBr \cdot R \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}}$$

Der substituierte Ester wird mit der fünffachen Menge Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,78) im geschlossenen Rohr zwei bis drei Stunden auf 50 bis 60° erhitzt und zur entsprechenden Säure verseift. Diese verliert beim Erhitzen auf 140—150° ein Molekül Kohlendioxyd. Zum Schluß erfolgt die Einwirkung von Ammoniak:

$$\begin{matrix} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ Br\,C \cdot R \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{HBr} \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ Br \cdot C \cdot R \\ | \\ CO_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ Br \cdot CH \\ | \\ R \end{matrix} \xrightarrow{+NH_3} \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ NH_2 \cdot CH \\ | \\ R \end{matrix}$$

Auf diese Weise ist z. B. *Phenyl-alanin* dargestellt worden.

$$\underset{\text{Natrium-malonester}}{(CO_2C_2H_5)_2 : CHNa} + \underset{\text{Benzylchlorid}}{Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{Benzylmalonsäure-ester}}{(CO_2C_2H_5)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} \xrightarrow{+Br}$$

$$\underset{\text{Brom-benzyl-malonester}}{(CO_2C_2H_5)_2 : CBr(CH_2C_6H_5)} \xrightarrow{\text{verseift}} \underset{\text{Brombenzylmalonsäure}}{(CO_2H)_2 : CBr(CH_2C_6H_5)}$$

$$\xrightarrow{\text{erhitzt}} \underset{\text{Phenyl-}\alpha\text{-brom-propionsäure}}{CO_2H \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} \xrightarrow{+NH_3} \underset{\text{Phenyl-alanin}}{CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$$

Behandelt man halogenierte Säuren mit Aminen an Stelle von Ammoniak, so entstehen **substituierte Aminosäuren.** Chloressigsäure liefert mit Methylamin Methylamino-essigsäure (= *Sarkosin,* Methylglykokoll)

$$ClCH_2 \cdot COOH + 2\,NH_2 \cdot CH_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH + CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$$

**Darstellung von Sarkosin.** Chloressigester wird in einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Methylamin gelöst und im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt. Man verdampft das freie Methylamin und kocht unter Zusatz von Barytwasser, bis der Geruch nach

[1]) Mauthner und Suida, M. 9, 735 (1888); 11, 373 (1890).
[2]) Slimmer, B. 35, 400 (1902). [3]) Fischer und Carl, B. 39, 3996 (1906).
[4]) Hell und Sadomsky, B. 24, 2395 (1891).
[5]) E. Fischer, B. 37, 3062 (1904); Fischer u. Schmitz, B. 39, 351 (1906).

Methylamin nicht mehr bemerkbar ist, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und dampft bis zum Sirup ein. Das so erhaltene salzsaure Salz wird in Wasser gelöst, mit Silberkarbonat zersetzt, durch Zusatz von Tierkohle entfärbt und wieder bis zum Sirup eingeengt. Nach einigen Tagen erstarrt dieser völlig[1]).

Methylamin wird in wäßriger, alkoholischer oder benzolischer Lösung angewendet.

Durch Variation des Amins sowie der Säure ist eine große Zahl von Verbindungen zu erhalten[2]).

**Betaine** entstehen bei der Einwirkung tertiärer Amine auf Halogenfettsäuren oder ihre Ester[3]). Das eigentliche Betain (Trimethylglykokoll, Oxyneurin) stellte Willstätter[4]) aus Monochloressigsäure und Trimethylamin dar.

$$CH_2Cl \cdot COOH + N(CH_3)_3 = \overset{CO \cdot O}{\dot{C}H_2 \cdot \dot{N}(CH_3)_3} \cdot HCl$$

Durch fortgesetzte Behandlung mit einem Überschuß von Jodmethyl erhält man schließlich stickstoffreie Produkte[5]).

## 2. *Verwendung von Phtalimid-Kalium.*

Zur Einführung der primären Aminogruppe bedient man sich mit großem Vorteil der Gabrielschen[6]) Phtalimidmethode. Phtalimidkalium reagiert mit halogenierten Säureestern. Die Spaltung der entstandenen Phtalylverbindung geschieht am besten durch Kochen mit 20%iger reiner Salzsäure. Die Ausbeute an Aminosäure ist manchmal fast quantitativ. Der Hauptvorzug des Verfahrens besteht darin, daß die Aminogruppe durch den Phtalylrest geschützt ist und auch bei energischen Reaktionen nicht angegriffen wird.

$$\underset{\text{Chloressigester}}{CH_2Cl \cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Phtalimid-kalium}}{KN:(CO)_2:C_6H_4} = C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + KCl$$

$$C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 3H_2O = \underset{\text{Phtalsäure}}{C_6H_4:(COOH)_2} + \underset{\text{Glykokoll}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH} + C_2H_5OH$$

Von Sörensen[7]) stammt eine Reaktionsfolge, welche unter Verwendung von Phtalimid verschiedene Klassen von $\alpha$-Aminosäuren darzustellen gestattet. Die Synthese des *Phenylalanins* gestaltet sich nach diesem Verfahren folgendermaßen:

$$\underset{\text{Phtalimid-kalium}}{C_6H_4:(CO)_2:NK} + \underset{\text{Brom-malonsäure-diäthylester}}{BrCH:(CO_2C_2H_5)_2} \rightarrow \underset{\text{Phtalimido-malonsäure-diäthylester}}{C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CH:(CO_2C_2H_5)_2}$$

$$\xrightarrow{+Na} \underset{\text{Natrium-phtalimid-malonester}}{C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CNa:(CO_2C_2H_5)_2} + \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5 \cdot CH_2Cl} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Benzyl-phtalimido-malonester}}{C_6H_4:(CO)_2:N \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2C_2H_5)_2} \xrightarrow{+3NaOH} \underset{\text{Na-Salz der Benzyl-phtalaminsäure-malonsäure}}{(NaOOC)_2:C\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot COC_6H_4 \cdot COONa \end{matrix}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Benzyl-phtalaminsäure-malonsäure}}{(COOH)_2:C\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH \end{matrix}} \xrightarrow{+H_2O} CO_2 +$$

$$\underset{\text{Phenylalanin}}{HOOC \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} + C_6H_4:(COOH)_2$$

---

[1]) Volhard, A. 123, 261 (1862).

[2]) Heintz, A. 129, 35 (1864); 132, 1 (1864); Lindenberg, J. pr. 120, 244 (1875) Duvillier, A. ch. [5] 20, 188 (1880). Vgl. auch Gansser, H. 61, 16 (1909).

[3]) E. Fischer, B. 40, 5000 (1907). [4]) Willstätter, B. 35, 603 (1902); Koerner und Menozzi, B. 16, 2670 (1883). [5]) Koerner und Menozzi, B. 15, 529 (1882)

[6]) Gabriel und Kroseberg, B. 22, 426 (1889); Goedeckemeyer, B. 21, 2688 (1888); Gabriel, B. 23, 1767 (1890); 24, 1365 (1891). Vgl. auch II. Band, S. 428.

[7]) Sörensen, Compt. rend. d. trav. d. Laboratoire de Carlsberg 6, 1 (1903); Ref. C. 1903 II, 33; vgl. auch H. 44, 454 (1905).

*3. Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf Aldehyde und Ketone*[1].

Strecker[2]) fand im Jahre 1850 eine Reaktion, welche von Aldehyden ausgehend zu den um ein Kohlenstoffatom reicheren Aminosäuren führt. So entsteht Alanin aus Acetaldehydammoniak und Blausäure.

$$\text{I. } CH_3 \cdot CHO + NH_3 = CH_3 \cdot CH(OH)(NH)_2$$
$$\text{II. } CH_3 \cdot CH(OH)(NH_2) + HCN = CH_3 \cdot CH(NH_2)CN + H_2O$$
$$\text{III. } CH_3 \cdot CH(NH_2)CN + 2H_2O = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + NH_3$$

Auf dieselbe Weise gelangt man vom Isobutylaldehyd $(CH_3)_2 : CH \cdot CHO$ zur *α-Amino-isovaleriansäure*[3]) $(CH_3)_2 : CH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, vom Önanthaldehyd zur *Aminokaprylsäure*[4]). *Isoleuzin,* welches Ehrlich[5]) in der Melassenschlempe gefunden hatte, wurde von ihm auf folgende Weise synthetisiert:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH \cdot CH_2OH \xrightarrow{\text{Oxydation}} \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH \cdot CHO \xrightarrow[HCN]{NH_3} \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\underset{\text{Isoleuzin}}{CH \cdot CH(NH_2)COOH}$$

Hydrobenzamid, das Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Benzamid, ergibt *Phenyl-aminoessigsäure*[6]).

Isovaleralaldehyd (aus Isoamylalkohol durch Oxydation mit Kaliumbichromat dargestellt) wird mit Ammoniak, dann mit Blausäure[7]) behandelt und liefert nach Verseifung *razemisches Leuzin.*

**Darstellung von razemischem Leuzin**[8]) $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. 50 g Isovaleraldehyd werden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit trocknem Ammoniak gesättigt. Das bei der Reaktion sich bildende Wasser wird im Scheidetrichter abgetrennt, die ätherische Lösung mit wenig Kaliumkarbonat durchgeschüttelt, filtriert und im Vakuum bei höchstens 25° verdampft. Der ölige Rückstand von Valeraldehydammoniak, der häufig bald kristallisiert, wird sogleich in 100 ccm Wasser suspendiert und unter Kühlung 36 ccm 50%ige Blausäure allmählich eingetragen. Nach zwölfstündigem Stehen und öfterem Umschütteln wird ein Gemisch von 400 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 200 ccm Wasser zugesetzt, wobei ein klumpiger Niederschlag ausfällt. Durch längeres Kochen in einem Kolben wird dieser in Lösung gebracht, nach Zusatz von noch 200 ccm Wasser zwei Stunden weitergekocht und zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade verdampft. Den Rückstand erwärmt man mit etwa 60 ccm Wasser, übersättigt schwach mit Ammoniak, filtriert nach dem Erkalten das ausgeschiedene Leuzin auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser bis das Chlorammonium entfernt ist. Ausbeute etwa 25 g. Sie ist abhängig von der Qualität des verwandten Isovaleraldehyds. Zur völligen Reinigung wird das Produkt in ziemlich viel heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und aus dem Filtrat durch Abkühlen auskristallisiert. Den in den Mutterlaugen verbleibenden Rest gewinnt man durch Eindampfen oder durch Fällen mit Alkohol.

Die beiden ersten Operationen der Synthese, welche oben durch Gleichung I und II angedeutet sind, können in ihrer Reihenfolge umgekehrt werden. Auf diese Weise stellte Tiemann[9]) viele Aminosäuren der aliphatischen, wie der aromatischen Reihe dar.

$$\text{I. } CH_3 \cdot CHO + HCN = CH_3 \cdot CH(OH)CN$$
$$\text{II. } CH_3 \cdot CH(OH)CN + NH_3 = CH_3 \cdot CH(NH_2)CN + H_2O.$$

---

[1]) Siehe II. Band S. 511, 513. [2]) Strecker, A. 75, 27 (1850).

[3]) Lipp, A. 211, 359 (1882). [4]) Erlenmeyer u. Sigel, A. 176, 341 (1875).

[5]) F. Ehrlich, B. 37, 1809 (1904); C. 1905, II, 156.

[6]) Plöchl, B. 13, 2118 (1880); 14, 1139 (1881); vgl. auch Tiemann u. Köhler, B. 14, 1976 (1881).

[7]) Über **Darstellung der Blausäure** siehe 2. Bd. 420.

[8]) E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, S. 87. 8. Aufl. (1908). [9]) Tiemann, B. 13, 381 (1880).

Die Reaktion ist sowohl mit Aldehyden als auch mit Ketonen durchführbar.

**Ausführung der Reaktion.** Man digeriert die Aldehyde oder Ketone in auf Druck geprüften Selterwasserflaschen mit der genau äquivalenten Menge 20—30 %iger wäßriger Blausäure und steigert die Temperatur des Wasserbades ganz allmählich. Die aromatischen Aldehyde und besonders die Ketone reagieren etwas langsamer als die aliphatischen Aldehyde. Man digeriert sie daher mehrere Stunden in einem Chlorkalziumbade bei 100°. Die erhaltenen Zyanhydrine der Aldehyde oder Ketone bringt man mit der äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks zusammen. Wenn die Flüssigkeit auch nach mehreren Stunden deutlich nach Ammoniak riecht, digeriert man in geschlossenen Gefäßen bei allmählich bis 100° gesteigerter Temperatur. Am zweckmäßigsten ist es dann, die alkoholische Lösung direkt mit konzentrierter Salzsäure zu versetzen und sich selbst zu überlassen, dann verdünnte Salzsäure zuzufügen und am Rückflußkühler zu verseifen [1]).

Aceton gibt auf diese Weise *α-Amino-isobuttersäure*, Diäthylketon *Aminodiäthyl-essigsäure* [2]), Methyl-äthylketon *α-Amino-methyläthyl-essigsäure* [3]).

Man hat verschiedene Versuche gemacht, die Anwendung der freien Blausäure zu vermeiden.

Nach Urech [4]) bringt man die ätherische Lösung der Aldehyde und Ketone zu der genau äquivalenten Menge gepulverten Zyankaliums und läßt allmählich die zur Zersetzung des Zyankaliums nötige Menge konzentrierte Schwefelsäure zutropfen.

Die beiden ersten Reaktionen lassen sich auch in eine einzige zusammenziehen. Unter Druck reagieren sowohl Aldehyde [5]) als auch Ketone [6]) direkt mit Zyanammonium unter Bildung von Aminonitrilen.

Noch bequemer gestaltet sich die Arbeitsweise nach Vorschrift von Zelinsky und Stadnikoff [7]). Äquimolekulare Mengen von Zyankalium und Chlorammonium wirken in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung auf Aldehyde und Ketone der Fett-, der aromatischen und hydroaromatischen Reihe ein.

**Darstellung von Phenyl-aminoessigsäure.** 3 g Zyankalium und 2,5 g Chlorammonium werden in möglichst wenig Wasser in einer Druckflasche gelöst, 5 g Benzaldehyd und soviel Methylalkohol zugefügt, als zur Lösung des Aldehydes nötig ist. Nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird ausgeäthert und der Rückstand der Ätherlösung mit 10 %iger Salzsäure behandelt. Eine geringe Menge öligen Kondensationsproduktes wird mit Äther entfernt und die wäßrige Lösung zur Ausscheidung des Aminonitrils eingedampft. Das salzsaure Aminonitril wird in rauchender Salzsäure gelöst und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht.

Für aromatische Amine hatte Bucherer ein ganz ähnliches Verfahren schon früher veröffentlicht [8]).

Substituierte Aminosäuren können nach der Streckerschen Methode erhalten werden, wenn Ammoniak durch Amine

---

[1]) Tiemann, B. 14, 1957 (1881).
[2]) Tiemann und Friedländer, B. 14, 1967 (1881).
[3]) Slimmer, B. 35, 400 (1902). [4]) Urech, A. 164, 259 (1872).
[5]) Ljubawin, C. 1881, 119.
[6]) Gulewitsch, B. 33, 1900 (1900); Gulewitsch u. Wasmus, B. 39, 1181 (1906).
[7]) Zelinsky und Stadnikoff, B. 39, 1722 (1906).
[8]) D.R.P. 157510, 5. Dez. 1904; Bucherer, B. 39, 2033 (1906).

ersetzt wird[1]). Mit steigendem Molekulargewicht nimmt jedoch die Reaktionsfähigkeit der Amine ab.

Dialkylierte Aminonitrile vereinigen sich mit Jodalkylen zu Salzen, die mit Silberoxyd quaternäre Basen liefern. Diese Nitrile der Betaïne $R_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$ gehen durch Verseifung mit Barythydrat in Betaïne über[2]).

*4. Oxydationsmethoden.*

Aminoaldehyde und Aminoalkohole können zu Aminosäuren oxydiert (2. Bd. S. 427) werden. Heintz[3]) erhielt $\alpha$-Aminobuttersäure bei der Oxydation von Diacetonamin.

Als Darstellungsmethode kommt die Oxydation selten in Betracht.

*5. Reduktionsmethoden.*

Im Prinzip können alle Nitro-, Nitroso-, Isonitrososäuren, sowie ferner die Verbindungen von Ketonsäuren mit Phenylhydrazin usw. durch Reduktion Aminosäuren liefern. Praktisch werden aber meist andere Darstellungsmethoden vorzuziehen sein.

*a) Nitroverbindungen.* Malonamid (I) gibt nitriert Nitromalonamid (II), welches in Wasser suspendiert und mit Natriumamalgam reduziert wird. Durch Kochen erhält man schließlich *Aminomalonsäure*[4]) (III).

$$\text{I}\ \begin{matrix}CONH_2\\ CH_2\\ CONH_2\end{matrix} \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix}CONH_2\\ CH\cdot NO_2\\ CONH_2\end{matrix} \longrightarrow \text{III}\ \begin{matrix}COOH\\ CH(NH_2)\\ COOH\end{matrix}$$

*b) Nitroso- und Isonitrosoverbindungen.* (Vgl. 2. Bd. S. 705.) Von der Violursäure (I) ausgehend, stellte Baeyer Aminomalonsäure dar. Erstere liefert, mit Kalilauge behandelt, Nitrosomalonsäure und diese nach Reduktion *Aminomalonsäure* (II)[5])

$$\text{(I)}\ CO\left\langle\begin{matrix}NH - CO\\ NH - CO\end{matrix}\right\rangle C:NOH \longrightarrow \text{(II)}\ \begin{matrix}HOOC\\ HOOC\end{matrix}\Big\rangle CH(NH_2)$$

Nitrosobernsteinsäure[6]) wird durch Reduktion in *Aminobernsteinsäure* verwandelt.

Ketonsäuren geben mit Hydroxylamin Oxime, welche durch Reduktion in Aminosäuren übergehen. (Vgl. unter Aminogruppe.)

Bouveault und Locquin[7]) reduzieren $\alpha$-Oximinosäureester von der allgemeinen Formel $R\cdot C:(NOH)\cdot CO_2R'$ zu den entsprechenden Aminosäuren. Für das Leuzin verläuft die Synthese in folgenden Stufen:

$$\underset{\text{Isobutylalkohol}}{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\Big\rangle CH\cdot CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Isobutyljodid}}{\begin{matrix}CH_3\\ CH_2\end{matrix}\Big\rangle CH\cdot CH_2J} \rightarrow + \underset{\text{Natrium-acetessigester}}{Na\cdot \begin{matrix}COCH_3\\ CH\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\Big\rangle CH\cdot CH_2\cdot \begin{matrix}COCH_3\\ CH\\ CO_2CH_5\end{matrix} \xrightarrow[\text{(Nitrosylsulfat)}]{+NOSO_4H} \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\Big\rangle CH\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\cdot CO_2C_2H_5 + CH_3COOH$$

[1]) Tiemann und Piest, B. 14, 1982 (1881).
[2]) Klages und Margolinsky, B. 36, 4188 (1903).
[3]) Heintz, A. 198, 50 (1879). [4]) Ruhemann und Orton, Soc. 67, 1007 (1895).
[5]) Piloty u. Neresheimer, B. 39, 514 (1906). [6]) Siehe dieses Werk 2. Bd. 234, 718.
[7]) Bouveault und Locquin, Bl. [3] 31, 1055, 1180 (1909).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! CH \cdot CH_2 \cdot \underset{\ddot{N}OH}{C} \cdot CO_2C_2H_5 + 4\,H \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2C_2H_5$$

Oximino-isobutyl-essigester — Leuzinester

Nach demselben Schema führt sekundäres Butyljodid $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\! CHJ$ zum *Isoleuzin* [1]).

*c) Hydrazinverbindungen.*

Die Verbindung von Phenylhydrazin und Brenztraubensäure wurde von Fischer und Jourdan [2]) in *Alanin* übergeführt.

$$CH_3 \cdot CO \cdot COOH + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = CH_3 \cdot \underset{\ddot{N} \cdot NHC_6H_5}{C} \cdot COOH + H_2O$$

$$CH_3 \cdot \underset{\ddot{N} \cdot NHC_6H_5}{C} \cdot COOH + 4H = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + NH_2 \cdot C_6H_5$$

Analog wird *Phenyl-aminoessigsäure* aus Phenylglyoxylsäure erhalten [3]).

6. *Andere Methoden,* welche zu Aminosäuren führen.

a) Hippursäure [4]) läßt sich leicht mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium mit Aldehyden in Kondensation bringen. Es entstehen hierbei nach der Gleichung:

$$R \cdot CHO + COOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5 = R \cdot C_{10}H_6NO_2 + 2\,H_2O$$

gelb gefärbte indifferente Körper, sogenannte Azlaktone, welche bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien unter Wasseraufnahme in ungesättigte Säuren übergehen:

$$R \cdot CH : \underset{NH \cdot COC_6H_5}{C} \cdot COOH$$

Ester dieser Säuren entstehen bei der Kondensation von Hippursäureester und Aldehyden durch Natrium oder Natriumäthylat. Auch andere acylierte Glykokollabkömmlinge, wie die Acetursäure und die Phenacetursäure lassen sich in der gleichen Weise mit Aldehyden kondensieren.

b) Um von den ungesättigten Säuren zu den $\alpha$-Aminosäuren zu gelangen, werden sie reduziert; aus dem Produkt wird der Acylrest mit Mineralsäuren abgespalten

$$R \cdot CH : \underset{NH \cdot COC_6H_5}{C} \cdot COOH \longrightarrow R \cdot CH_2 \cdot \underset{NH \cdot COC_6H_5}{CH} \cdot COOH \longrightarrow R \cdot CH_2 \cdot \underset{NH_2}{CH} \cdot COOH$$

Auf diese Weise gelingt es, Phenylamin und Tyrosin aufzubauen. In anderen Fällen macht die Reduktion der ungesättigten Säure Schwierigkeiten.

Wirkt Ammoniak in der Hitze auf diese ungesättigten Säuren ein, so entstehen gesättigte Acylaminosäuren, welche mit den durch Reduktion gewonnenen homolog sind [5]). Bei dieser Reaktion sind als Zwischenprodukte $\alpha$-Oxosäuren anzunehmen

$$C_6H_5 \cdot CH : \underset{NH \cdot COC_6H_5}{C} \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \underset{NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}{CH} \cdot COOH$$

[1]) Bouveault und Locquin, C. r. 141, 115 (1905).
[2]) Fischer u. Jourdan, B. 16, 2241 (1883). [3]) Elbers, A. 227, 344 (1885).
[4]) Erlenmeyer jun., A. 275, 1 (1893); 307, 70 (1899); 337, 207 (1904).
[5]) Erlenmeyer und Kunlin, A. 307, 146 (1899); Erlenmeyer und Halsey A. 307, 138 (1899).

Direkte Einwirkung von Ammoniak auf $\alpha$-Oxosäuren gibt acylierte $\alpha$-Aminosäuren. Aus Brenztraubensäure erhält man *Acetylalanin:*

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH + NH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot COOH \\ \qquad\quad NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$$

de Jong[1]) sättigt Brenztraubensäure mit festem Ammoniumkarbonat, fügt nochmals dieselbe Menge Brenztraubensäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung.

## B. Darstellung von Monoamino Dikarbonsäuren.

Die Monoamino-dikarbonsäuren nehmen eine Art Zwischenstellung ein. Die Asparaginsäure $COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$ ist gleichzeitig $\alpha$- und $\beta$-Aminosäure, die Glutaminsäure gleichzeitig $\alpha$- und $\gamma$-Aminosäure usw.

Zur **Darstellung der $\alpha$-Aminoadipinsäure** ging Sörensen aus vom $\gamma$-Chlorbutyronitril. Dieses wird mit Natriummalonester vereinigt, das Produkt bromiert und mit Phtalimidkalium umgesetzt. Nach Verseifung, Abspaltung von Kohlendioxyd und von Phtalsäure erhält man schließlich Amino-adipinsäure.

$$CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl + Na\,CH(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_2H_5O_2C)_2 : CH \cdot (CH_2)_3CN$$

$$\xrightarrow{+Br} (C_2H_5O_2C)_2 : CBr(CH_2)_3 \cdot CN \longrightarrow + C_6H_4 : (CO)_2 : NK$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O_2C)_2 : C\begin{array}{l} \diagup (CH_2)_3CN \\ \diagdown N : (CO)_2 : C_6H_4 \end{array} \longrightarrow HOOC \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Direkte Einwirkung von Ammoniak auf Fumar- oder Maleinsäure ergibt *Asparaginsäure*[2]).

$$COOH \cdot CH : CH \cdot COOH + NH_3 = COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Durch Reduktion der $\alpha$-Oximino-adipinsäure entsteht *$\alpha$-Amino-adipinsäure*[3]).

$$HOOC \cdot C(:NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow HOOC \cdot C(NH_2)H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

## C. Darstellung von $\beta$-, $\gamma$-, $\delta$-Aminosäuren.

Die diesen Säuren entsprechenden Halogenkarbonsäuren sind meist schwer zugänglich; daher wählt man andere Methoden zur Gewinnung der zugehörigen Aminosäuren.

Mit zunehmender Entfernung des Halogens von der Karboxylgruppe wächst die Tendenz der halogenierten Säuren, in Amide von Oxysäuren überzugehen[4]).

1. Zur *$\gamma$-Aminobuttersäure* gelangte Gabriel[5]) auf dem durch folgende Formeln angedeuteten Wege:

$$\underset{\text{Propylenbromid}}{Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br} + KCN = KBr + Br \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$$

$$Br \cdot (CH_2)_3 \cdot CN + KN : (CO)_2 : C_6H_4 = C_6H_4 : (CO)_2 : N \cdot (CH_2)_3 \cdot CN + KBr$$

$$C_6H_4 : (CO)_2 : N \cdot (CH_2)_3 \cdot CN + 4\,H_2O = C_6H_4 : (COOH)_2 + NH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot COOH + NH_3$$

---

[1]) de Jong, R. 19, 259 (1900).

[2]) Engel, C. r. 104, 1805 (1887). Über Darstellung größerer Mengen im Autoklaven vgl. Curtius, J. pr [2] 70, 204 (1904).

[3]) Dieckmann, B. 38, 1654 (1905).

[4]) Lutz, Ж. 41, 1491 (1910); Ref. C. 1910, I, 908.

[5]) Gabriel, B. 22, 3337 (1889).

2. Dieselbe Synthese läßt sich auch mit *Hilfe des Natriummalonesters* durchführen[1]).

$$Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + KN:(CO)_2:C_6H_4 = KBr + C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$$

$$\underset{\beta\text{-Bromäthyl-phtalimid}}{C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br} + \underset{\text{Natrium-malonester}}{NaHC:(CO_2C_2H_5)_2} \rightarrow$$

$$C_6H_4:(CO)_2:N \cdot (CH_2)_2 \cdot CH:(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Auf analoge Weise gewinnt man *Homopiperidinsäure* (= δ-Aminovaleriansäure $NH_2(CH_2)_4 \cdot COOH$), wenn an Stelle von Bromäthylphtalimid Brompropylphtalimid angewandt wird.

**Darstellung von salzsaurer δ-Aminovaleriansäure.** 3 g Natrium werden in 30 ccm Alkohol gelöst, der entstandene Brei mit 21 g Malonester versetzt und zu der klar gewordenen Flüssigkeit 30 g γ-Brompropylphtalimid[2]) gegeben. Das Ganze wird nun vier Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, dann in Wasser gegossen, mit Wasserdampf von Alkohol und unverändertem Malonester befreit und der nicht flüchtige ölige Rückstand mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten der ätherischen Schicht verbleibt ein schwach gelbes Öl, welches in einigen Stunden zu einem harten Kristallkuchen von Phtalimido-propylmalonester erstarrt (80 % Ausbeute); die Kristalle bedürfen für den vorliegenden Zweck keiner weiteren Reinigung. Der Ester wird mit 5 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1,13) drei Stunden lang auf etwa 170° erhitzt, die ausgeschiedene Phtalsäure durch Filtration entfernt, und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate geben beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Sirup, welcher beim Erkalten zu einer faserigen, etwas hygroskopischen Masse erstarrt und ein leicht lösliches Chlorhydrat darstellt[3]).

Durch Verlängerung der mit dem Phtalylrest verbundenen Kohlenstoffkette und Verwendung von Substitutionsprodukten des Malonsäureesters ist die Möglichkeit gegeben, noch weitere Homologe und Derivate darzustellen[4]).

3. Schließlich sei noch das Schema der Darstellung einer ε-Aminokapronsäure gegeben. Trimethylen-chlorobromid $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ nacheinander mit Zyankalium und Phenolnatrium behandelt, gibt $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ *γ-Phenoxy-butyronitril* und dieses durch Reduktion $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$ *δ-Phenoxybutylamin.* Wenn in dieser Verbindung die Aminogruppe durch den Phtalylrest festgelegt ist, kann die Phenoxygruppe durch Kochen mit Bromwasserstoff beseitigt und durch Brom ersetzt werden. Umsetzung mit Natriummalonester und Spaltung liefert dann die ε-Aminosäure[5]).

$C_6H_5O \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$ *δ-Phenoxy-butylamin* (mit Phtalsäureanhydrid)
$C_6H_5O \cdot (CH_2)_4 \cdot N:C_8H_4O_2$ *δ-Phenoxy-butyl-phtalimid* (Kochen mit Bromwasserstoffsäure) →
$Br \cdot (CH_2)_4 \cdot N:C_8H_4O_2$ *δ-Brom-butylphtalimid* (mit Natrium-malonester) →
$(C_2H_5CO_2)_2:CH \cdot (CH_2)_4 \cdot N:C_8H_4O_2$ *Phtalimidobutyl-malonester* (Spaltung) →
$NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$ *ε-Aminokapronsäure.*

*4. Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Säuren*[6]).

*β-Aminosäuren entstehen durch Anlagerung von Ammoniak oder Hydroxylamin an eine in α,β-Stellung befindliche Doppelbindung.*

Aus Krotonsäure erhält man in guter Ausbeute *β-Aminobuttersäure.*

$$CH_3 \cdot CH:CH \cdot COOH + NH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$$

---

[1]) W. Aschan, B. 24, 2449 (1891). [2]) Käuflich bei C. A. F. Kahlbaum.
[3]) Gabriel und Aschan, B. 24, 1365 (1891); Gabriel, B. 23, 1769 (1890).
[4]) W. Aschan, B. 23, 3692 (1890).
[5]) Gabriel und Maaß, B. 32, 1266 (1899); vgl. auch Manasse, B. 35, 1367 (1902).
[6]) Stadnikoff, Ж. 41, 900 (1909); C. 1909, II, 1988.

**Darstellung von β-Aminobuttersäure.** Man löst 25 g Krotonsäure in 200 ccm einer 20%igen wäßrigen Ammoniaklösung und erhitzt die Flüssigkeit in zugeschmolzenen Glasröhren zehn Stunden lang auf 100—105°. Dann verdampft man bis zur Sirupkonsistenz, nimmt mit Wasser auf, vertreibt das Ammoniak mit Bleioxyd, fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff, filtriert, verdampft wieder zum Sirup, der nach Impfen mit einem Kristall rasch erstarrt [1]).

Erhitzt man auf höhere Temperatur, so tritt Spaltung der *Krotonsäure* ein [2]).

Akrylsäureester wird mit einem Überschuß von alkoholischem Ammoniak bei 110—115° in *β-Alanin* übergeführt [3]).

$$CH_2:CH\cdot CO_2C_2H_5 + NH_3 \rightarrow CH_2(NH_2)\cdot CH_2\cdot COOH$$

*Dimethyl-akrylsäure,* 18 Stunden mit der zehnfachen Menge konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung im Autoklaven erhitzt, geht in *β-Amino-isovaleriansäure* über [4]).

*5. Hydroxylamin und ungesättigte Säuren.*

Kocht man Zimtsäure in methylalkoholischer Lösung kurze Zeit mit freiem Hydroxylamin, so entsteht fast ausschließlich *Oxamino-hydrozimtsäure,* kocht man längere Zeit in äthylalkoholischer Lösung, so erhält man *Phenyl-β-alanin* (= β-Aminohydrozimtsäure) [5]).

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH + NH_2OH \rightarrow C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot COOH$$

**Darstellung von β-Amino-hydrozimtsäure.** Verwendet man Hydroxylaminchlorhydrat, so verfährt man folgendermaßen: Man löst 60 g metallisches Natrium in 2 l Alkohol und fügt zu der noch heißen Lösung eine ebensolche von 180 g technischem Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser portionsweise unter Umschütteln zu. Dann wird schnell abgekühlt, vom abgeschiedenen Kochsalz abgesaugt und die klare Lösung mit 180 g Zimtsäure etwa fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Kleine Mengen Oxaminosäure, welche sich beim Erkalten abscheiden, werden abfiltriert. Durch Einengen erhält man die Aminosäure [6]).

*6. Oxydationsmethoden.*

Oxydation von *Piperylurethan* mit rauchender Salpetersäure und Erhitzen des Produktes im geschlossenen Rohr über 100° gibt *Piperinsäure* [7]). *β-Aminovaleriansäure* wurde durch Oxydation von *Diacetonamin* erhalten [8]). Succinimid mit Brom und Alkali behandelt liefert *β-Alanin* [9]).

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!NH \longrightarrow CH_2(NH_2)\cdot CH_2\cdot COOH$$

*7. Reduktionsmethoden* (vgl. 2. Bd. S. 209, 217).

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Isovaleriansäure* erhielt Bredt [10]) die *β-Nitro-isovaleriansäure* und reduzierte sie mit Zinn und Salzsäure zur *β-Amino-isovaleriansäure.* Tafel [11]) stellte *γ-Aminovaleriansäure* aus *Lävulinsäurehydrazon* dar. Diese Reaktion verläuft in folgenden Phasen: 1. Darstellung der Phenylhydrazin-lävulinsäure, 2. Reduktion [12]), 3. Darstellung des 5-Methylpyrrolidons [13]), 4. Aufspaltung des 5-Methyl-pyrrolidons.

---

[1]) Engel, C. r. 106, 1677 (1888). [2]) Fichter u. Labhardt, B. 42, 4714 (1909).
[3]) Wender, B. 22, Ref. 736 (1889). [4]) Slimmer, B. 35, 408 (1902).
[5]) Posner, B. 36. 4310 (1903); 39, 3515 (1906). [6]) Posner, B. 38, 2320 (1905).
[7]) Schotten, B. 21, 2235 (1888). [8]) Heintz, A. 198, 42 (1879).
[9]) Hoogewerff und van Dorp, R. 10, 6 (1891); Holm, Ar. 242, 590 (1905); Franchimont und Friedmann, R. 25, 75 (1906). [10]) Bredt, B. 15, 2320 (1882).
[11]) Tafel, B. 22, 169 (1889); vgl. 2. Bd. S. 195. [12]) Tafel, B. 19, 2415 (1886).
[13]) Tafel, B. 22, 1862 (1889).

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot \underset{\displaystyle \ddot{N} \cdot NH \cdot C_6H_5}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Lävulinsäure — Phenylhydrazin-lävulinsäure

$$\longrightarrow CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightleftarrows \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> NH$$

γ-Aminovaleriansäure — 5-Methylpyrrolidon

*Zyanessigsäure liefert, mit Zink und Schwefelsäure reduziert, β-Aminopropionsäure*[1]).

$$CN \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

8. Von anderen Reaktionen, welche β-Aminosäuren liefern, sei noch die Umsetzung von Ammoniak mit Acetessigester[2]) erwähnt. Leitet man Ammoniakgas in abgekühlten und mit dem doppelten Volumen Äther versetzten Acetessigester, so entsteht *β-Aminokrotonsäure* $CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot COOH$. Sehr vorteilhaft ist es, in der Flüssigkeit gepulvertes Ammoniumnitrat zu suspendieren, wodurch die Absorptionsfähigkeit für Ammoniak erhöht wird.

δ-, ε- oder ζ-Aminosäuren werden erhalten durch Umlagerung der Oxime zyklischer Ketone mittels konzentrierter Schwefelsäure und Aufspaltung der so gebildeten Laktame[3]).

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!> C:NOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

Pentamethylen-ketoxim — Laktam der δ-Amino-valeriansäure — δ-Amino-valeriansäure

## D. Darstellung von Oxyaminosäuren.

Oxyaminosäuren enthalten neben der Aminogruppe noch eine Hydroxylgruppe.

$$CH_2(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$$

α-Amino-β-Oxy-Propionsäure (Serin)

*1. Sie sind darzustellen durch Umsetzung von halogenierten Oxysäuren mit Ammoniak.*

**Zur Gewinnung von Isoserin** (= β-Amino-α-oxypropionsäure) $CH_2(NH_2) \cdot CHOH \cdot COOH$ gingen Fischer und Leuchs[4]) vom *Epichlorhydrin* $CH_2Cl \cdot CH \cdot CH_2$ (mit O-Brücke zwischen CH und $CH_2$) aus, oxydierten es mit Salpetersäure zu *β-Chlormilchsäure* $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot COOH$ und erhitzten diese mit 23%igem wäßrigem Ammoniak im Autoklaven vier Stunden auf 130°.

Zur **Darstellung von α-Amino-γ-oxybuttersäure** (VI) bromierten Fischer und Blumenthal[5]) die Phenoxy-äthyl-malonsäure (I), wandelten

[1]) Engel, B. 8, 1597 (1875); vgl. auch Knoop, B. Ph. P. 6, 150 (1904/5); Knoop und Hoessli, B. 39, 1477 (1906).

[2]) Conrad und Epstein, B. 20, 3052 (1887); vgl. auch Behrend, Meyer und Buchholz, B. 32, 853 (1899); A. 314, 200 (1901).

[3]) Wallach, A. 312, 171 (1900).

[4]) Fischer u. Leuchs, B. 35, 3794 (1902); vgl. auch Curtius, J. pr. [2] 70, 201 (1904).

[5]) Fischer u. Blumenthal, B. 40, 106 (1907); vgl. ferner Fischer u. Krämer, B. 41, 2728 (1908).

die $\alpha$-Brom-$\gamma$-phenoxy-äthylmalonsäure (II) durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in $\alpha$-Brom-$\gamma$-phenoxy-buttersäure (III) um, welche mit 25 %igem wäßrigen Ammoniak in $\alpha$-Amino-phenoxybuttersäure (IV) übergeführt wird. Diese spaltet beim Kochen mit der vierfachen Menge Bromwasserstoffsäure (48 % HBr) Phenol ab und geht in das $\alpha$-Amino-butyrolakton-bromhydrat (V) über; die Bromwasserstoffsäure wird mit Silberkarbonat, das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade verwandelt sich das Lakton in die Aminosäure (VI).

$$\overset{\text{I}}{C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2} \longrightarrow \overset{\text{II}}{C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(COOH)_2} \longrightarrow$$

$$\overset{\text{III}}{C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH} \longrightarrow \overset{\text{IV}}{C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH} \longrightarrow$$

$$\overset{\text{V}}{\underbrace{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2 \cdot HBr) \cdot CO}_{O}} \longrightarrow \overset{\text{VI}}{CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH}$$

Dibrompropionsäure tauscht unter bestimmten Bedingungen nur ein Halogenatom gegen die Aminogruppe aus, während das zweite durch Hydroxyl ersetzt wird. Man erhält $\alpha$-Oxy-$\beta$-aminopropionsäure (Isoserin)[1].

2. *Die Phtalimidmethode* (S. 894) *ist* von Sörensen[2]) *auch auf die Synthese von Oxyaminosäuren ausgedehnt worden.* Das folgende Schema deutet den Verlauf der Darstellung von $\alpha$-Amino-$\delta$-oxyvaleriansäure (V) an. Natriumphtalimid-malonester (I) wird mit einem großen Überschuß von Trimethylenbromid (II) umgesetzt und der entstehende $\gamma$-Brompropyl-phtalimidmalonester (III) mit Kaliumacetat behandelt, das Acetat (IV) mit Natronlauge verseift und mit Salzsäure eingedampft.

$$\overset{\text{I}}{C_6H_4 : (CO)_2N \cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2} + \overset{\text{II}}{Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br} \longrightarrow$$

$$\overset{\text{III}}{C_6H_4(CO_2)N \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot (CH_2)_3Br} \longrightarrow + CH_3 \cdot COOK \longrightarrow$$

$$\overset{\text{IV}}{C_6H_4 : (CO)_2N \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot OOC \cdot CH_3} \rightarrow \overset{\text{V}}{COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH}$$

Als Nebenprodukt entsteht *Prolin.*

3. Einer ausgedehnten Anwendung fähig ist auch das Verfahren von Fischer und Zemplén[3]). *Eine Reihe in $\alpha$-Stellung bromierter Säuren, deren Aminogruppe geschützt ist, tauschen unter der Einwirkung von Kalziumkarbonat in wäßriger oder alkoholischer Lösung das Halogen gegen Hydroxyl aus. Die schützende Gruppe wird nachträglich durch Erhitzen mit Barytwasser oder Salzsäure abgespalten.* So führt die $\delta$-m-Nitrobenzoyl-$\alpha$-brom-valeriansäure zur $\delta$-Amino-$\alpha$-oxy-valeriansäure $(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH \rightarrow (NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH \rightarrow NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Ähnlich erhält man aus $\varepsilon$-Benzoylamino-$\alpha$-brom-kapronsäure die *$\varepsilon$-Amino-$\alpha$-oxykapronsäure* und aus $\gamma$-Phtalimido-$\alpha$-brom-buttersäure die *$\gamma$-Amino-$\alpha$-oxybuttersäure.*

4. *Einwirkung von Blausäure und Ammoniak* (vgl. S. 895) *auf Oxyaldehyde führt zu Oxyaminosäuren.*

---

[1]) Neuberg und Mayer, Biochem. Ztschr. 3, 116 (1907); Neuberg und Ascher, Biochem. Ztschr. 6, 559 (1908).

[2]) Sörensen, Compt. rend. travaux du Laborat. de Carlsberg-Kopenhagen 6, 137 (1905); 7, 85 (1908); Ref. C. 1905, II, 399; C. 1908, II, 680; H. 56, 250 (1908).

[3]) Fischer und Zemplén, B. 42, 4878 (1909).

*Glykolaldehyd* $CH_2OH \cdot CHO$ wird erst mit Ammoniak, dann mit Blausäure behandelt und durch Verseifung schließlich *Serin* $CH_2OH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ (*α-Amino-β-oxypropionsäure*) gewonnen [1]. Da Glykolaldehyd schwierig in größeren Mengen zu erhalten ist, ersetzten ihn Leuchs und Geiger durch den *Äthoxy-acetaldehyd.* Aus *Chloracetal* (I) wird mit Hilfe von Natriumäthylat *Äthoxy-acetal* (II) und aus diesem durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure *Äthoxy-acetaldehyd* gewonnen.

$$\overset{\text{I}}{Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2} \rightarrow \overset{\text{II}}{(C_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2} \rightarrow \overset{\text{III}}{C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CHO}$$

**Darstellung von Serin.** 130 g roher Äthoxy-acetaldehyd werden mit ca. 2 Mol.-Gew. Ammoniak in Methylalkohol versetzt und bleiben zwei bis fünf Tage stehen. Dann gibt man zur farblosen Lösung 24 ccm wasserfreie Blausäure (1 Mol.-Gew.). Hat sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur die Flüssigkeit rotbraun gefärbt, so kann man die Verseifung des nunmehr gebildeten Aminonitrils durch Eingießen in das gleiche Volumen eisgekühlte, konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1,19) vornehmen. Die Verseifungsflüssigkeit bleibt mindestens einen Tag lang stehen, dann wird vom ausgeschiedenen Chlorammonium abfiltriert und dies mit einer Mischung gleicher Teile eiskalter Salzsäure und Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand eine Stunde lang mit 300 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) gekocht. Dann wird abgedampft und mit Tierkohle entfärbt. Der Rückstand der eingedampften Lösung wird mit Alkohol übergossen und das Bromammonium abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt man durch Zugabe von wäßrigem Ammoniak bis zur eben alkalischen Reaktion das Serin als kristallinische, fast farblose Masse, die man aus verdünntem Alkohol umlöst. Ausbeute: 35—40 % der Theorie (22,6—25,8 g) [2].

Aus *Aldol* $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$ gewinnt man *α-Amino-γ-oxyvaleriansäure* $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Die Aldehyde der Zuckergruppe nehmen ebenfalls an der Reaktion teil. Galaktose wird in *Galaheptosaminsäure* übergeführt. d-Arabinose liefert die *d-Glukosaminsäure*, die sich zum natürlich vorkommenden Glukosamin reduzieren läßt [3].

Ein ähnliches Verfahren wandte Fourneau [4]) an. *Monochloraceton* (I) wird mit Blausäure behandelt und das entstehende Nitril (II) verseift. Die so erhaltene Chloressigsäure (III) wird mit Ammoniak oder Aminen unter Druck zur Umsetzung gebracht.

$$\overset{\text{I}}{CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_3} \rightarrow \overset{\text{II}}{CH_2Cl \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_3} \rightarrow \overset{\text{III}}{CH_2Cl \cdot C(CH_3)(OH) \cdot COOH}$$
$$\rightarrow (R_1R_2N) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot COOH$$

Einwirkung von Blausäure auf Aminoaldehyd oder Aminoacetal und Verseifung bietet eine weitere Möglichkeit, zum *Isoserin* zu gelangen [5].

Eine Synthese des *Serins*, bei welcher Hippursäureester als Ausgangsmaterial dient, rührt von Erlenmeyer jun. und Stoop her [6]. *Hippursäureester* (I) wird mit Ameisensäureester (II) kondensiert und der entstandene *Formylhippursäureester* (III) mit Natriumamalgam in ätherischer Lösung zu *Benzoylserinester* (IV) reduziert. Dieser wird durch Alkali zu *Monobenzoylserin* (V) verseift und schließlich die Benzoylgruppe durch Erhitzen mit sehr verdünnter Säure abgespalten.

---

[1]) Fischer und Leuchs, B. 35, 3787 (1902).
[2]) Leuchs und Geiger, B. 39, 2645 (1906).
[3]) Fischer und Leuchs, B. 36, 24 (1903); siehe 2. Bd. S. 485.
[4]) Les établissements Poulenc frères u. Fourneau D.R.P. 198306, C. 1908, I, 1956.
[5]) Neuberg und Mayer, Biochem. Ztschr. 3, 116 (1907).
[6]) Erlenmeyer und Stoop, B. 35. 3769 (1902); A. 337, 234 (1904).

$$\text{II}\ HCO_2C_2H_5 + CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5 \text{ (I } CO_2C_2H_5) \longrightarrow \text{III}\ \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH \cdot NH \cdot COC_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \text{IV}\ \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH \cdot NH \cdot COC_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \text{V}\ \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH \cdot NH \cdot COC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Serin}}{CH_2OH \cdot CH(NH_2) \cdot COOH}$$

*Tyrosin* kann nach Erlenmeyer und Lipp[1]) vom Phenylacetaldehyd ausgehend erhalten werden

$$\underset{\text{Phenyl-acetaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO} \xrightarrow[+NH_3]{+HCN} \underset{\text{Phenyl-alanin}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH}$$

$$\xrightarrow{+HNO_3} \underset{\text{p-Nitro-phenylalanin}}{NO_2C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH} \xrightarrow{\text{reduziert}} \underset{\text{p-Amidophenylalanin}}{NH_2C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH}$$

$$\longrightarrow \text{mit salpetriger Säure behandelt und verkocht} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Tyrosin}}{OH C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH}$$

Die am Benzolkern sitzende Aminogruppe wird sofort von salpetriger Säure angegriffen, die aliphatisch gebundene erst, wenn ein Überschuß vorhanden ist.

Aus dem Monobromhydrat der Diaminopropionsäure stellte Ellinger[2]) mit Silbernitrit *Isoserin* dar. *Oxyamino-bernsteinsäure* erhielten Neuberg und Silbermann durch Behandlung von Diaminobernsteinsäure mit Baryumnitrit[3]).

Eine andere Synthese des Tyrosins stammt von Erlenmeyer jun. und Halsey[4]). Durch Kondensation von *p-Oxy-benzaldehyd* (I) mit *Hippursäureester* (II) in Gegenwart von Eisessig entsteht das *Acetylprodukt eines Laktimids* (III), das mit Alkalien gespalten wird. Das nun erhaltene Produkt (IV) wird reduziert und liefert *Benzoyltyrosin* (V), welches durch achtstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150° in *Tyrosin* (VI) übergeführt wird.

$$\overset{\text{I}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH\ (1) \\ \diagdown CHO\ (4) \end{matrix}} + \overset{\text{II}}{CH_2\begin{matrix} \diagup NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \diagdown COOH \end{matrix}}$$

$$+ (CH_3CO)_2O = \overset{\text{III}}{C_{18}H_{13}NO_4} + 2H_2O + CH_3 \cdot COOH$$

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup OCOCH_3 \\ \diagdown CH = C - CO \\ \qquad \diagdown\ \diagup \\ \qquad N \cdot COC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH : C \cdot COOH \\ \qquad\quad NH \cdot COC_6H_5 \end{matrix}$$

$$\longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot COOH \\ \qquad\quad NH \cdot COC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot COOH \\ \qquad\quad NH_2 \end{matrix}$$

---

[1]) Erlenmeyer u. Lipp, A. 219, 171 (1883). [2]) Ellinger, B. 37, 335 (1904).
[3]) Neuberg und Silbermann, H. 44, 147 (1905); vgl. ferner Neuberg, Biochem. Ztschr. 1, 282 (1906). [4]) Erlenmeyer jr. u. Halsey, B. 30, 2981 (1897); A. 307, 138 (1899).

Bei den Oxyaminosäuren möge auch das *Zystin*[1]) Erwähnung finden. Es entsteht aus dem *Zystein* $CH_2(SH) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ bei Oxydation mit Luftsauerstoff[2]). Synthetisch ist es erhalten worden aus Benzoyl-serinester durch Behandlung mit Phosphorpentasulfid, Abspaltung der Benzoylgruppe und Oxydation[3]).

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH \cdot NH \cdot COC_6H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{array} \xrightarrow{PCl_5} \begin{array}{l} CH_2SH \\ CH \cdot NH \cdot COC_6H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{array} \rightarrow \underset{\text{Zystein}}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot SH \\ CH_2 \cdot NH_2 \\ COOH \end{array}} \rightarrow \underset{\text{Zystin}}{\begin{array}{ll} CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 & \\ CH(NH_2) & CH(NH_2) \\ COOH & COOH \end{array}}$$

Man kann auch vom Serinester ausgehen. Mit Phosphorpentachlorid erhält man $\alpha$-Amino-$\beta$-chlorpropionsäure. Wird diese mit Bariumhydrosulfid in wäßriger Lösung $1^1/_2$ Stunden auf $100^0$ erwärmt, so findet eine vollständige Ablösung des Halogens statt, und aus der Flüssigkeit läßt sich nach Entfernung des überschüssigen Bariumhydrosulfids und Zusatz von Ammoniak durch Oxydation mit Luft Zystin isolieren.

Das *Isozystin*, die *$\alpha$-Sulfhydril-$\beta$-aminopropionsäure*, erhielt Gabriel[4]) aus *Dihydro-urazil* (I), welches er bromierte, mit Rhodankalium umsetzte und unter Druck spaltete.

$$\underset{I}{CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{array}\right\rangle CO} \rightarrow CHBr\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{array}\right\rangle CO \longrightarrow HC(SCN)\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{array}\right\rangle CO$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Isozysteïn}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SH)COOH}$$

## E. Darstellung von Diaminosäuren.

*1. Durch Umsetzung von Ammoniak mit halogenierten Säuren.* (Vgl. S. 891.) $\alpha,\alpha_1$-Dibromazelaïnsäure (I) mit wäßrigem Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumkarbonat behandelt gibt *Diamino-azelainsäure* (II)[5]).

$$\underset{I}{CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH \end{array}\right.} \longrightarrow \underset{II}{CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH. \end{array}\right.}$$

Dibrompropionsäure liefert *Diamino-propionsäure.*

$$CH_2Br \cdot CHBr \cdot COOH \rightarrow CH_2(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH.$$

**Darstellung von Diaminopropionsäure.** 10 g Dibrompropionsäure werden mit 50—60 g einer 40 %igen kaltgesättigten Ammoniaklösung in Glasröhren sechs Stunden auf 100—110° erhitzt[6]).

Dibrom-bernsteinsäure wird durch eine konzentrierte Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol in *Diamino-bernsteinsäure* $COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ übergeführt[7]).

Säuren, welche zwei substituierte Aminogruppen an

---

[1]) Baumann, H. 8, 299 (1883/4); Brenzinger, H. 16, 552 (1892); Friedmann, B. Ph. P. 3, 1 (1902).

[2]) Erlenmeyer jun., B. 36, 2720 (1903); Erlenmeyer u. Stoop, A. 337, 236 (1904).

[3]) Vgl. den Abschnitt: Sulfhydrilgruppe 2. Bd. S. 671.

[4]) Gabriel, B. 38, 630 (1905).

[5]) Neuberg, H. 45, 92 (1905); Biochem. Ztschr. 1, 290 (1906).

[6]) Klebs, H. 19, 311 (1894). [7]) Lehrfeld, B. 14, 1816 (1881).

demselben Kohlenstoffatom tragen, sind von Willstätter dargestellt worden. Dijod-essigsäuremethylester wird mit einer stark abgekühlten 25 %igen Lösung von Dimethylamin in Benzol vermischt, durch Verdünnen mit Äther das Jodhydrat des Dimethylamins abgeschieden und nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung der Tetramethyl-diamino-essigsäuremethylester durch Fraktionieren gereinigt [1]).

$$CHJ_2 \cdot CO_2CH_3 \longrightarrow CH[N(CH_3)_2]_2 \cdot CO_2CH_3$$

In ähnlicher Weise wird der *Tetramethyl-diamino-malonsäuredimethylester* $C[N(CH_3)_2]_2 \cdot (CO_2CH_3)_2$ gewonnen.

*2. Die Phtalimidmethode hat sich gerade bei den Diaminosäuren als außerordentlich brauchbar erwiesen.*

Die Synthese der *α,δ-Diaminovaleriansäure* nach E. Fischer [2]) wird durch die folgenden Formeln veranschaulicht.

$$\underset{\text{Phtalimidkalium}}{C_6H_4:(CO)_2:NK} + \underset{\text{Propylenbromid}}{CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br} \longrightarrow C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$$

$$C_6H_4(CO)_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + \underset{\text{Na-malonester}}{NaCH:(CO_2C_2H_5)_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\gamma\text{-Phtalimidopropylmalonester}}{C_6H_4:(CO)_2:N \cdot (CH_2)_3 \cdot CH:(CO_2C_2H_5)_2}$$

$$\xrightarrow{+Br} C_6H_4:(CO)_2:N \cdot (CH_2)_3 \cdot CBr:(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow{\text{Verseifung}} C_6H_4:(CO)_2:N \cdot (CH_2)_3 \cdot CBr:(COOH)_2$$

$$\xrightarrow[\text{auf } 140-150^0]{\text{Erhitzen}} \underset{\delta\text{-Phtalimido-}\alpha\text{-bromvaleriansäure}}{C_6H_4:(CO)_2:N \cdot (CH_2)_3 \cdot CHBr \cdot COOH}$$

$$\xrightarrow{+NH_3} C_6H_4:(CO)_2:N \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$$

$$\xrightarrow[\text{mit HCl}]{\text{Spaltung}} \underset{\alpha,\delta\text{-Diaminovaleriansäure}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH.}$$

Die beiden letzten Phasen des Prozesses werden folgendermaßen ausgeführt: 20 g Phtalimido-bromvaleriansäure werden in 100 ccm wäßrigem Ammoniak, welches bei 0° gesättigt ist, im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 50—55° erhitzt, dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 wiederum 12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Phtalsäure filtriert, die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand zur völligen Entfernung der Phtalsäure wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Man erhält so einen wenig gefärbten, halb kristallinischen Brei, welcher Chlorammonium und das Hydrochlorid der Diaminovaleriansäure enthält.

Verwendet man Äthylenbromid an Stelle von Propylenbromid, so resultiert die α,γ-Diamino-buttersäure [3]).

Ähnlich ist das Verfahren von Sörensen [4]).

$$C_6H_4:(CO)_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr:(CO_2C_2H_5) + KN:(CO)_2:C_6H_4 \longrightarrow$$

$$\underset{\gamma\text{-Phtalimidpropyl-phtalimidmalonester}}{(C_2H_5CO_2)_2:C\begin{matrix}\diagup (CH_2)_3\cdot N:(CO)_2:C_6H_4 \\ \diagdown N:(CO)_2:C_6H_4\end{matrix}} \longrightarrow (COOH)_2:C\begin{matrix}\diagup (CH_2)_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COOH \\ \diagdown NHCOC_6H_4COOH\end{matrix}$$

$$\longrightarrow NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$$

*3. Einwirkung von Ammoniak auf doppelt ungesättigte Säuren.*

Sorbinsäure $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$ gibt mit Ammoniak, auf 150°

---

[1]) Willstätter, B. 35, 1382 (1902). [2]) E. Fischer, B. 34, 454 (1901).

[3]) E. Fischer, B. 34, 2900 (1901).

[4]) Sörensen, Compt. rend. d. trav. d. Laborat. de Carlsberg-Kopenhagen 6, 32 (1902); 7, 85 (1908); C. 1908, II, 680.

erhitzt, eine *Diamino-kapronsäure*[1]. Auf dieselbe Weise ist aus *β-Vinyl-akrylsäure* $CH_2:CH\cdot CH:CH\cdot COOH$ eine *Diaminovaleriansäure* erhalten worden[2].

*4. Reduktionsmethoden.*

Tafel[3] reduzierte mit Natriumamalgam bei 2—4° die Diphenylhydrazin-dioxyweinsäure und erhielt *Diaminobernsteinsäure*.

$$\begin{matrix} COOH\cdot C:N_2H\cdot C_6H_5 \\ COOH\cdot C:N_2H\cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH\cdot CH\cdot NH_2 \\ COOH\cdot CH\cdot NH_2 \end{matrix}$$

*Razemisches Lysin* ist auf folgendem Wege dargestellt worden[4]:

$$\underset{\text{Natrium-malonester}}{(CO_2C_2H_5)_2:CHNa} + \underset{\text{Chlor-butyronitril}}{Cl\cdot(CH_2)_3\cdot CN} \longrightarrow \underset{\gamma\text{-Zyanpropylmalonester}}{(CO_2C_2H_5)_2:CH\cdot(CH_2)_3\cdot CN}$$

$$\longrightarrow \text{mit salpetriger Säure} \longrightarrow \underset{\alpha\text{-Oximido-}\delta\text{-zyanvaleriansäureäthylester}}{NC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NOH)\cdot CO_2C_2H_5}$$

$$\longrightarrow \text{mit Natrium und Alkohol reduziert} \longrightarrow \underset{\alpha,\varepsilon\text{-Diamino-kapronsäure}}{H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH}$$

E. Fischer und Zemplén[5] gingen bei der Synthese der *α,δ-Diaminovaleriansäure* vom Benzoylpiperidin aus:

$$\underset{\text{Benzoyl-piperidin}}{\begin{matrix} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ & N & \\ & COC_6H_5 & \end{matrix}} \xrightarrow[\text{oxydiert}]{\text{mit } KMnO_4} \underset{\text{Benzoyl-}\delta\text{-aminovaleriansäure}}{\begin{matrix} & CH_2 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & & COOH \\ & NH & \\ & COC_6H_5 & \end{matrix}} \longrightarrow \text{mit Brom und Phosphor behandelt}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Benzoyl-}\delta\text{-amino-}\alpha\text{-bromvaleriansäure}}{C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot COOH}$$

$$\xrightarrow{+NH_3} \underset{\text{Monobenzoyldiaminovaleriansäure}}{C_6H_5\cdot CO\cdot NH(CH_2)_3\cdot CH(NH_2)\cdot COOH}$$

$$\longrightarrow \text{Verseifung} \longrightarrow \underset{\alpha,\delta\text{-Diaminovaleriansäure}}{NH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH(NH_2)\cdot COOH}$$

v. Braun[6] synthetisierte *inaktives Lysin* in folgenden Stufen:

$$\underset{\text{Benzoyl-piperidin}}{C_5H_{10}:N\cdot CO\cdot C_6H_5} \xrightarrow{\text{mit } PCl_5} C_6H_5\cdot CO\cdot NH(\cdot CH_2)_5\cdot Cl \xrightarrow{+KCN}$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot(CH_2)_5\,CN \longrightarrow \text{Verseifung der Zyangruppe} \longrightarrow$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot(CH_2)_5\cdot COOH \xrightarrow{\text{mit Brom}} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot(CH_2)_4\cdot CHBr\cdot COOH \xrightarrow{+NH_3}$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot(CH_2)_4\cdot CH(NH_2)\cdot COOH \longrightarrow \text{Abspaltung der Benzoylgruppe} \longrightarrow$$

$$NH_2(CH_2)_4\cdot CH(NH_2)\cdot COOH.$$

## F. Darstellung von Aminosäuren im weiteren Sinne.

Zu den Aminosäuren im weiteren Sinne rechnet man hauptsächlich *Prolin* = Pyrrolidin-α-karbonsäure, *Oxyprolin* (Konstitution unbekannt).

---

[1] E. Fischer und Schlotterbeck, B. 37, 2357 (1904).
[2] E. Fischer und Raske, B. 38, 3607 (1905).
[3] Tafel und Farchy, B. 26, 1980 (1893); Tafel und Stern, B. 38, 1589 (1905); vgl. auch Traube, B. 35, 4121 (1902).
[4] E. Fischer und Weigert, B. 35, 3772 (1902).
[5] E. Fischer und Zemplén, B. 42, 1023 (1909).
[6] v. Braun, B. 42, 839 (1909).

Histidin $COOH \cdot \overset{NH_2}{CH} \cdot CH_2 \cdot C = CH$ (ring: $N \diagup CH \diagdown NH$),

*Arginin* $HN{:}\overset{NH_2}{C} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{NH_2}{CH} \cdot COOH$ (Guanidin-$\alpha$-Amino-n-Valeriansäure)[1]),

*Tryptophan* (Indol-ring: CH, HC, HC, CH, C, C, C, CH, NH) $C - CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$ (Indol-Pr-3-$\alpha$-Aminopropionsäure).

**Darstellung von Prolin.** Molekulare Mengen von Natriummalonester und Trimethylenbromid geben in der Kälte den Brompropylmalonsäureester, der durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert wird.

$$CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br = NaBr + CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

Bei der Einwirkung von Brom in indifferenten Lösungsmitteln nimmt der Ester glatt ein Atom Brom auf und liefert den $\alpha,\delta$-Dibrom-propyl-malonsäureester $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2C_2H_5)_2$. Durch Behandeln dieses Körpers mit Ammoniak, am besten durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 140°, erhält man in guter Ausbeute ein Amid:

(Ring: NH, $CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, C mit $CONH_2$ und $CONH_2$)

Dieses spaltet bei der Verseifung mit Salzsäure oder Barytwasser sehr leicht Kohlensäure ab und geht in die Pyrrolidin-karbonsäure über[2]).

(Ring: NH, $CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, $CH \cdot COOH$)

*$\delta$-Benzoylamino-bromvaleriansäure* liefert beim Kochen mit Salzsäure zum großen Teil Prolin[3]).

Eine *Oxypyrrolidin-karbonsäure* gewann Leuchs aus dem $\delta$-Chlor-$\alpha$-brom-$\gamma$-valerolakton[4]).

## II. Eigenschaften der Aminosäuren.

1. *Aussehen.* Die Aminosäuren sind in reinem Zustande weiße, schön kristallisierende Körper.

2. *Geschmack.* Viele von ihnen, und zwar hauptsächlich die aus Naturprodukten erhaltenen, schmecken süß. Der Geschmack ist aber je nach dem Bau des Moleküls und namentlich auch nach der stereochemischen Konfiguration verschieden[5]).

3. *Löslichkeit.* Die freien Aminosäuren sind bis auf Leuzin und Tyrosin in Wasser leicht, in Alkohol und Äther wenig löslich; Prolin ist in heißem

---

[1]) Vgl. über Guanidosäuren: Sörensen, B. 43, 643 (1910); E. Fischer und Zemplén, B. 43, 943 (1910).

[2]) Willstätter, B. 33, 1160 (1900); Willstätter u. Ettlinger, A. 326, 99 (1904).

[3]) Fischer und Zemplén, B. 42, 1023; vgl. auch B. 42, 4878 (1909).

[4]) Leuchs, B. 38, 1937 (1905); Leuchs und Felser, B. 41, 1726 (1908).

[5]) E. Fischer, B. 35, 2662 (1902); Sternberg, Arch. f. Anat. u. Physiol. (His, Engelmann) Physiol. Abt. 1899, 367; Ref. C. 1899, II, 58; E. Fischer, B. 39, 453, 2320, 2948 (1906); siehe auch 2. Bd. S. 505.

Alkohol jedoch leicht löslich. Durch Aceton werden sie aus ihren konzentrierten wäßrigen Lösungen gefällt[1]). Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Die saure Gruppe der Aminosäuren sättigt sich mit der basischen gegenseitig ab[2]).

Diaminosäuren reagieren stark alkalisch und ziehen Kohlensäure an; im kristallisierten Zustande sind es stark hygroskopische, zerfließliche Substanzen.

4. *Reaktionen*[3]). Die Lösung der aliphatischen Aminosäuren gibt folgende Reaktionen:

1. Mit Ferrichloridlösung färbt sie sich blutrot,
2. mit Kupfersulfat- oder Kupferchloridlösung tiefblau. $\gamma$-, $\delta$- und $\varepsilon$-Aminosäuren geben diese Reaktion nicht[4]).
3. Aus Merkuronitratlösung wird oft schon in der Kälte, rascher in der Wärme Quecksilber abgeschieden.
4. Merkurisulfat und Merkurinitrat fällt die Aminosäuren aus, wenn Natriumkarbonat zugesetzt wird.
5. Die Diazoreaktion. Zu diesem Zwecke müssen die Aminosäuren erst in ihre Ester übergeführt werden.

Man bringt etwas von der zu prüfenden Substanz — einige Hundertstel genügen in der Regel — in ein Reagenzglas, fügt absoluten Alkohol hinzu und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Hierauf verjagt man den Alkohol direkt über der Flamme oder, wenn man Zersetzung der Aminosäure befürchtet, in einem Uhrglas auf dem Wasserbade, fügt wieder einige Tropfen Alkohol hinzu und verdampft nochmals möglichst vollständig, um überschüssige Salzsäure zu entfernen. In allen Fällen bleibt ein dicker, in Alkohol und Wasser leicht löslicher Sirup zurück, welcher das Chlorhydrat der veresterten Aminosäure darstellt. Man löst den Rückstand im Reagenzglas in möglichst wenig kaltem Wasser, schichtet reichlich Äther darüber und setzt dann einige Tropfen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumnitrit zu. Man schüttelt sofort mit Äther aus, um die gebildete Diazoverbindung einer weitergehenden Zersetzung zu entziehen. Wird jetzt die abgegossene ätherische Lösung verdunstet, so erhält man den betreffenden Äther der diazotierten Fettsäure in meist sehr eigentümlich riechenden gelben Öltröpfchen. Diese geben auf Zusatz von Salzsäure unter heftigem Aufbrausen ihren Stickstoff ab. Die Verbindung wird zugleich farblos und besteht nun aus dem Ester der betreffenden gechlorten Säure, welcher sich durch den gänzlich veränderten intensiven Geruch bemerklich macht.

Die Diazoreaktion läßt erkennen, ob ein Körper vom Verhalten einer Aminosäure die Aminogruppe in nicht substituiertem Zustand enthält[5]).

6. Charakteristische Farbreaktionen einzelner Säuren:
   *Tyrosin* färbt sich mit Millons Reagens rot,
   *Tryptophan* gibt mit Bromwasser Violettfärbung[6]).

5. *Erkennung*. 1. Die meisten Aminosäuren besitzen keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern nur einen Zersetzungspunkt.

2. Manche sublimieren im offenen Rohr und schmelzen nur im geschlossenen Rohr[7]).

3. Neben der Elementaranalyse kommen daher hauptsächlich Derivate zur Charakterisierung der Aminosäuren in Betracht (S. 911).

4. Bei optisch-aktiven Aminosäuren dient auch das Maß der optischen Drehung zur Identifizierung (1. Bd. 210).

---

[1]) Th. Weyl, H. 65, 246 (1910).

[2]) Vgl. Hans Meyer, Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 685 (1900).

[3]) Hofmeister, A. 189, 121 (1877); Raciborski, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau (1906) 553; Ref. C. 1907, I, 1596.

[4]) Fischer und Zemplén, B. 42, 4883 (1909).

[5]) Curtius, B. 17, 959 (1884).

[6]) Hopkins und Cole, Journ. of Physiol. 27, 418 (1902).

[7]) Lipp, A. 211, 359 (1862); E. Fischer, B. 33, 2388 (1900).

6. *Derivate.*

a) Salze. Die Aminosäuren bilden sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze. Von den Verbindungen mit Schwermetallen sind die Kupfersalze durch gute Kristallisationsfähigkeit und teilweise auch durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet[1]). Das salzsaure Salz der Glutaminsäure kristallisiert aus, wenn die konzentrierte Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff gesättigt und längere Zeit auf 0° abgekühlt wird. Die Verbindungen mit Pikrinsäure werden häufig zur Abscheidung der Aminosäuren verwendet[2]).

Man versetzt eine nicht zu verdünnte Lösung von Diaminovaleriansäure mit Pikrinsäure. Beim Erwärmen bildet sich eine dunkelgelbe klare Lösung und beim Erkalten fällt ein braunes Öl aus, das bei längerem Reiben unter gleichzeitiger starker Abkühlung zu einem gelben kristallinischen Pulver erstarrt[3]).

Phosphorwolframsäure fällt Monoaminosäuren nur in nicht zu sehr verdünnten Lösungen[4]), Diaminosäuren auch aus stark verdünnter Lösung.

Aus den Chlorhydraten erhält man die freien Säuren durch Zerlegung mit der äquivalenten Menge Silberoxyd oder nach maßanalytischer Bestimmung des Chlorgehaltes in einer Probe durch Zusatz der berechneten Menge Natriumäthylat oder Natriummethylat.

Mit Pikrolonsäure (1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon)

$$\begin{array}{ccc} & N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 & \\ N\diagup & & \diagdown C \cdot OH \\ \| & & \| \\ CH_3 \cdot C & \text{———} & C \cdot NO_2 \end{array}$$

gibt Arginin und Histidin schön kristallisierende, in Wasser schwer lösliche Salze[5]).

1 g Histidin in wenig Wasser wird mit 1,7 g Pikrolonsäure versetzt, die in Alkohol in der Hitze gelöst worden sind. Es fallen gelbe Flocken aus, deren Menge nach 16stündigem Stehen 2,58 statt 2,7 g beträgt. Das Monopikrolonat wird aus 80 Teilen siedendem Wasser umkristallisiert[6]).

b) Ester[7]). Während man bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Metallsalze der Aminosäuren meist am Stickstoff alkylierte Produkte erhält, werden die Ester nach dem Verfahren von Curtius und Goebel[8]) auf einfache Weise mit guter Ausbeute gewonnen. Aus den Chlorhydraten werden die Ester mit Silberoxyd oder einfacher nach der Vorschrift von E. Fischer in Freiheit gesetzt[9]). Der Ester der $\gamma$-Aminobuttersäure geht sofort in Pyrrolidon über. Für die Ester der $\alpha$-Aminosäuren charakteristisch ist die Überführbarkeit in Diazoverbindungen[10]).

$$\underset{\text{Glykokollester-chlorhydrat}}{C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl} + NaNO_2 = \underset{\text{Diazoessigester}}{C_2H_5O_2C \cdot HC\begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}} + NaCl + 2\,H_2O$$

In den Estern ist die Aminogruppe ebenso reaktionsfähig wie in den

---

1) E. Fischer, B. 33, 2391 (1900); H. 35, 75 (1902); B. 34, 458 (1901).
2) E. Fischer, B. 34, 454 (1901); B. 35, 3775 (1902).
3) E. Fischer, B. 38, 3609 (1905).
4) E. Fischer, B. 39, 546 (1906); Levene und Beatty, H. 47, 149 (1906).
5) Steudel, H. 37, 219 (1902/3); Abderhalden und Einbeck, H. 62, 331 (1909).
6) Brigl, H. 64, 337 (1910). 7) Siehe 2. Bd. S. 492.
8) Siehe 2. Bd. S. 570. 9) E. Fischer, B. 34, 436 (1901).
10) Siehe Diazogruppe (2. Bd. S. 848); vgl. Curtius, Darapsky und Müller, B. 41, 3161 (1908).

gewöhnlichen Aminen. Zum Unterschied von den freien Säuren sind sie in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich.

Durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak gehen die Ester in Säureamide über[1]).

c) Acylverbindungen und andere N-Derivate der Aminosäuren. Die N-Derivate sind von großer Bedeutung für die Charakterisierung und Isolierung der Aminosäuren, besonders auch für ihre Zerlegung in optisch aktive Komponenten. In den Acylverbindungen, welche entstehen, wenn ein Wasserstoffatom der $NH_2$-Gruppe durch einen Säurerest ersetzt wird, z. B. Benzoylalanin $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, tritt der Säurecharakter der Aminosäuren viel deutlicher zutage als in den freien Säuren selbst. Über die Bedeutung dieses Umstandes siehe unten „Optisches Verhalten", S. 915f. Von den zahlreichen hierher gehörenden Derivaten seien genannt:

1. Formyl- und Acetylverbindungen. Ferner Verbindungen mit:

Chlorkohlensäureester (Karbäthoxyverbindungen),
Benzoylchlorid,
p-[2]) u. m-[3])Nitrobenzoylchlorid,
Benzolsulfochlorid,
p-Nitrobenzolsulfochlorid,
4-Nitrotoluol-2-sulfochlorid[4]),
$\beta$-Naphtalinsulfochlorid[5]),
$\beta$-Anthrachinonsulfochlorid[6]),
Zyanaten (Karbamidoverbindungen),
Phenylisozyanat,
Phosgen (Karbonylverbindungen),
$\alpha$-Naphtylisozyanat[7]),
Karbäthoxylisozyanat[8]),
d-Kampfersulfochlorid[9]),
Dinitrochlorbenzol[10]).

**Darstellung von Formyl-dl-Leuzin.** Leuzin wird mit der $1^1/_2$fachen Menge wasserfreier käuflicher Ameisensäure (von 98,5 %) drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es genügt, den Kolben mit einem kurzen, zu einer Kapillare ausgezogenen Steigrohr zu versehen. Dann verdampft man unter einem Druck von etwa 20 mm das Lösungsmittel möglichst vollständig. Der zurückbleibende Sirup wird abermals mit der gleichen Menge Ameisensäure drei Stunden auf 100° erhitzt, dann wieder abdestilliert und diese Operation nochmals wiederholt. Beim Verdampfen erstarrt jetzt der Rückstand kristallinisch. Dieses Produkt wird ungefähr mit der $1^1/_2$fachen Menge eiskalter Normalsalzsäure verrieben, um das noch unveränderte Leuzin zu lösen, dann scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser sehr sorgfältig gewaschen, um alle Salzsäure zu entfernen. Im Vakuum getrocknet, beträgt das fast farblose Rohprodukt 80 % der Theorie. Es wird in der dreifachen Menge heißem Wasser gelöst und das Filtrat stark abgekühlt, wobei es zu einem dicken Kristallbrei erstarrt[11]).

Die Formylverbindungen sind durch leichte Spaltbarkeit ausgezeichnet.

2. Die Benzoylierung der Aminosäuren verläuft nur dann glatt, wenn man in wäßriger Lösung bei Gegenwart von viel Natriumbikarbonat oder Kaliumbikarbonat mit einem erheblichen Überschuß von Benzoylchlorid operiert.

---

[1]) Fischer und Königs, B. 37, 4599 (1904); Königs und Mylo, B. 41, 4427 (1908); Bergell und Wülfing, H. 64, 348 (1910); vgl. ferner Bergell H. 51, 207 (1907); und Feigl, H. 54, 258. 55, 173 (1908).

[2]) Fischer und Jacobs, B. 39, 2942 (1906).

[3]) Fischer und Zemplén, B. 42, 2989 (1909). [4]) Siegfried, H. 43, 69 (1904).

[5]) Fischer und Bergell, B. 35, 3779 (1902). [6]) Hinsberg, B. 33, 3526 (1900).

[7]) Neuberg u. Manasse, B. 38, 2359 (1905). [8]) E. Fischer, A. 340, 123 (1905).

[9]) Neuberg u. Ascher, Biochem. Ztschr. 1, 380 (1906)

[10]) Abderhalden und Blumberg, H. 65, 318 (1910).

[11]) Fischer und Warburg, B. 38, 3998 (1905).

**Darstellung von Benzoyl-alanin.** 3 g Alanin werden in 30 ccm Wasser gelöst, dann 22 g gepulvertes Natriumbikarbonat und in kleinen Portionen 14,5 g Benzoylchlorid hinzugegeben und bei Zimmertemperatur tüchtig geschüttelt. Nach zirka einer Stunde ist das Benzoylchlorid verschwunden, und wenn die filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt wird, scheidet sich ein dicker Kristallbrei ab, welcher aus Benzoësäure und Benzoylalanin besteht. Derselbe wird nach längerem Stehen filtriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der Benzoësäure wiederholt mit Ligroin ausgekocht. Einmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser gibt 4,5 g reines Präparat[1]).

Diaminosäuren liefern Dibenzoylderivate[2]).

3. Mit Naphtalinsulfochlorid bilden die Aminosäuren in Wasser wenig lösliche Verbindungen.

**Darstellung der Naphtalin-sulfoverbindung.** 2 Mol.-Gew. Chlorid werden in Äther gelöst; dazu fügt man die Lösung der Aminosäure in der für 1 Molekül berechneten Menge n-Natronlauge und schüttelt mit Hilfe einer Maschine bei gewöhnlicher Temperatur. In Intervallen von 1—1½ Stunden fügt man dann noch dreimal die gleiche Menge n-Alkali hinzu. Die wäßrige Lösung wird zum Schluß von der ätherischen Schicht getrennt, filtriert, wenn nötig nach Klärung mit Tierkohle, und mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt die schwerlösliche Naphtalinsulfoverbindung aus[3]).

Man hat sich vor Verwechslung mit dem ebenfalls schwer löslichen $\beta$-naphtalinsulfosauren Natrium zu hüten[4]).

4. Phenylisozyanat verbindet sich mit Aminosäuren zu Phenylureïdosäuren[5])

$$\underset{\text{Glykokoll}}{CH_2(NH_2)\cdot COOH} + C_6H_5\cdot N:CO = \underset{\text{Phenyl-ureïdo-essigsäure}}{\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\ NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}}$$

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhält man aus diesen Verbindungen Hydantoïne[6]), Substanzen mit gutem Kristallisationsvermögen.

$$\begin{matrix}CH_2\cdot COOH\\ NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ NH\cdot CO\end{matrix}\!\!>N\cdot C_6H_5$$

**Verbindung von dl-Leuzin mit Phenyl-isozyanat** $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot \underset{NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}{CH}\cdot COOH$

1 g dl-Leuzin wird in 8 ccm n-Kalilauge gelöst und zur stark gekühlten Flüssigkeit in kleinen Portionen 1 g Phenylzyanat zugefügt und jedesmal heftig geschüttelt, bis der Geruch des Zyanats verschwunden ist. Die Operation dauert eine halbe Stunde. Die Flüssigkeit wird durch Schütteln mit Tierkohle geklärt und entfärbt. Beim Ansäuern fällt eine zähe Masse aus, welche bald kristallinisch erstarrt (1,82 g). Sie wird in warmem Alkohol gelöst und diese Lösung bis zur Trübung mit heißem Wasser versetzt.

d) Chloride der Aminosäuren. Die Chloride der Aminosäuren[7]) sind vor allem für den Aufbau von Polypeptiden von Wichtigkeit. Für ihre Darstellung ist es notwendig, bestimmte Bedingungen einzuhalten. Vor allem muß die zu chlorierende Aminosäure oder das Polypeptid vollständig trocken, fein gepulvert, gesiebt oder durch Umfällen in möglichst feine Verteilung gebracht sein[8]). (Vgl. auch unter Halogengruppe.)

---

[1]) E. Fischer, B. 32, 2453 (1899); Schultze, H. 29, 467 (1900).

[2]) E. Fischer, B. 34, 462 (1901); Sörensen, Compl. rend. d. trav. du Lab. de Carlsberg 7, 85 (1908); C. 1908, II, 684.

[3]) E. Fischer, B. 35, 3779 (1902).

[4]) E. Fischer, B. 39, 4144 (1906).

[5]) Paal, B. 27, 974 (1894); E. Fischer, B. 33, 2381, 2386 (1900).

[6]) Mouneyrat, B. 33, 2393 (1900).

[7]) Max, A. 369, 276 (1909); vgl. auch Gabriel, B. 40, 2649 (1907).

[8]) E. Fischer, B. 38, 605 (1905).

**Darstellung von salzsaurem Leuzylchlorid** $C_4H_9 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot COCl$. 5 g reines inaktives Leuzin, das sorgfältig gepulvert, durch ein feines Sieb getrieben und völlig getrocknet ist, werden mit 100 ccm frischem Acetylchlorid in einem Glaszylinder von 200 ccm mit gut schließendem Glasstöpsel übergossen, abgekühlt, dann 6 g (1 Mol.) frisches und rasch zerkleinertes Phosphorpentachlorid zugegeben und zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine geschüttelt. Der Chlorphosphor verschwindet dabei völlig und die Aminosäure verwandelt sich in das salzsaure Chlorid, das die Flüssigkeit als sehr feiner, dicker, aber kristallinischer Brei erfüllt. Will man ganz sicher sein, daß das Präparat kein unverändertes Leuzin mehr enthält, wie es bei dem Analysenmaterial nötig ist, so tut man gut, jetzt nochmals 1,5 g zerkleinertes Phosphorpentachlorid zuzufügen und abermals eine Stunde zu schütteln, wobei das Pentachlorid völlig in Lösung geht und allerdings auch ein kleiner Verlust an Leuzylchlorid eintritt. Zur Isolierung des Produktes ist nur noch Filtration und Auswaschen mit Acetylchlorid und Petroläther nötig. Dabei muß aber Feuchtigkeit völlig ausgeschlossen sein. Dies erreicht man mit Hilfe eines besonderen Apparates [1]).

Chloride der Benzoylaminosäuren sind auch auf einem andern Wege erhalten worden. Benzoyl-alanin mit Essigsäureanhydrid 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, liefert Benzoyl-alanin-laktimon $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \\ \cdot \\ O \cdot OC \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_3$. Diese Körper addieren in ätherischer Lösung ein Molekül HCl und gehen in die Chloride der Benzoylaminosäuren über [2]).

e) Azide von Aminosäuren sind von Curtius [3]) untersucht worden. Das Hydrazid des Glykokolls vereinigt sich mit einem Säurechlorid oder -azid zu einer Acylverbindung, aus welcher durch salpetrige Säure das Azid entsteht:

$$\underset{\text{Glyzinester}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5} + \underset{\text{Hydrazinhydrat}}{NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O} = \underset{\text{Glyzinhydrazid}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot NH_2} + C_2H_5OH + H_2O$$

$$\underset{\text{Hippur-hydrazid}}{C_6H_5CONH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2} + HNO_2 = \underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CON_3} + 2H_2O$$

## III. Trennung und quantitative Bestimmung der Aminosäuren.

### a) Trennung.

1. Diaminosäuren fallen auch aus verdünnten Lösungen mit Phosphorwolframsäure aus. Dies benützt man, um sie von den Monoaminosäuren zu trennen.

2. Zur Trennung der komplizierten Gemische von Aminosäuren, wie sie bei der Hydrolyse der Eiweißstoffe entstehen, sind eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden.

a) Die Doppelsalze der Aminosäuren mit Platinchlorid, eignen sich besonders zur Isolierung der Diaminosäuren.

b) Ein anderes Trennungsverfahren beruht darauf, die Aminosäuren zu methylieren und dann durch die Golddoppelsalze der entstandenen Verbindungen zu charakterisieren [4]).

c) Die Estermethode [5]). Im Siedepunkte der Aminosäureester be-

---

[1]) E. Fischer, B. 38, 2914 (1905).
[2]) Mohr und Stroschein, B. 42, 2521 (1909); J. pr. 81, 52 (1910).
[3]) Curtius, J. pr. [2] 70, 53 (1904). [4]) Engeland, B. 42, 2962 (1909).
[5]) E. Fischer, B. 39, 583 (1906); B. 34, 433 (1901).

stehen selbst bei stark vermindertem Druck so erhebliche Differenzen, daß Gemenge durch fraktionierte Destillation zerlegt werden können. Das Verfahren ist mit Erfolg auf eine große Reihe von Eiweißstoffen angewendet worden.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Unter 11 mm Druck siedet | Glykokolläthylester | bei | 43—44 ° |
| „ 11 „ „ „ | Alaninäthylester | „ | 48 ° |
| „ 13 „ „ „ | Leuzinäthylester | „ | 83,5 ° |
| „ 10 „ „ „ | Phenylalaninester | „ | 143 ° |
| „ 11 „ „ „ | aktiver Asparaginsäurediäthylester | „ | 126,5 ° |

Die Destillation erfolgt vorteilhaft bei sehr geringem Druck. Hierzu geeignete Apparate sind abgebildet und beschrieben 1. Bd. S. 267 ff. Es wird eine ziemlich weitgehende Scheidung erreicht, und die aus den Estern durch Verseifung regenerierten Aminosäuren können dann verhältnismäßig leicht durch Kristallisation oder durch besondere Fällungsmethoden isoliert werden.

### b) Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung der Aminosäuren geschieht meist durch Abscheidung in Substanz oder in Form eines schwerlöslichen Derivates, z. B. als Naphtalinsulfoverbindung. Glutaminsäure wird als salzsaures Salz, Glykokoll als Esterchlorhydrat isoliert. Die Platin- oder Goldchloriddoppelsalze, die Karbaminoreaktion[1]) und die Titration mit Formol[2]) eignen sich gleichfalls zur quantitativen Bestimmung. Es muß hier aber auf die Originalliteratur verwiesen werden[3]).

### c) Spaltung der Aminosäuren in ihre optisch-aktiven Komponenten[4]).

In sehr vielen Fällen ist das Kohlenstoffatom, an dem die Aminogruppe sitzt, ein asymmetrisches. Die durch Hydrolyse der Proteine gewonnenen Aminosäuren enthalten alle ein asymmetrisches Kohlenstoffatom bis auf das Glykokoll. Da die räumliche Konfiguration in chemischer und besonders in physiologischer Beziehung eine große Rolle spielt, ist die Gewinnung optisch-aktiver Aminosäuren von Wichtigkeit. Von den Methoden zur Spaltung razemischer Körper[5]) empfiehlt sich bei Säuren besonders die Kombination mit optisch-aktiven Basen, da es auf diese Weise möglich ist, beide Komponenten zu gewinnen. Die Aminosäuren selbst sind aber nicht imstande, mit den Alkaloiden beständige Verbindungen zu liefern. Hier erweisen sich ihre Acylverbindungen (S. 912) als außerordentlich brauchbar.

Der Verlauf der Spaltung gestaltet sich folgendermaßen: I. Die Aminosäure wird acyliert, d. h. in ihre Formyl-, Benzoyl-, Nitrobenzoylverbindung übergeführt.

[1]) Siegfried, H. 54, 423 (1908). Vgl. Nachtrag.

[2]) Sörensen, Biochem. Ztschr. 7, 61, 407 (1907); Henriques und Sörensen, H. 63, 27 (1909).

[3]) E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren usw. E. Abderhalden, Zahlreiche Arbeiten hauptsächlich in Hoppe-Seylers Ztschr. f. physiol. Chemie. Für Diaminosäuren hauptsächlich Kossel und Kutscher, H. 31, 165 (1900/1901); Kossel, H. 25, 176, 26, 588 (1898); Kutscher, H. 31, 215 (1900); Hedin, H. 21, 297 (1895/6); E. Abderhalden, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der speziellen Eiweißchemie.

[4]) Über die Bezeichnung von optischen Antipoden durch die Buchstaben d und l siehe E. Fischer, B. 40, 102 (1907).

[5]) Siehe 2. Bd. S. 257 ff. u. S. 310 ff.

II. Die Acylaminosäure wird mit der äquivalenten Menge eines Alkaloids, wie Bruzin, Strychnin, Cinchonin, in wäßriger oder alkoholischer Lösung zusammengebracht. Diejenige Komponente des Razemkörpers, welche mit dem Alkaloid das schwerer lösliche Salz bildet, kristallisiert zuerst aus.

III. Die optisch-aktive Acylverbindung wird dann mit der berechneten Menge Alkali aus ihrem Alkaloidsalz in Freiheit gesetzt und das Alkaloid abfiltriert.

IV. Schließlich spaltet man die Formyl- oder Benzoylgruppe durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Bromwassserstoffsäure ab und erhält so die Chlor- oder Bromhydrate der optisch-aktiven Aminosäuren. Bei dieser letzten Operation ist die Gefahr der Razemisierung um so größer, je fester die Acylgruppe gebunden ist, je energischer man also die Substanz behandeln muß. Am leichtesten gelingt die Abspaltung der Formylgruppe, und aus diesem Grunde eignen sich die Formylverbindungen am besten für die Spaltung in optisch-aktive Komponenten.

V. Aus den Chlorhydraten werden die optisch-aktiven Aminosäuren mit Lithiumhydroxyd in Freiheit gesetzt. Von dem entstehenden Lithiumchlorid befreit man durch Waschen mit Alkohol. Der Gang der Operationen bei der Spaltung des razemischen Leuzins läßt sich demgemäß folgendermaßen darstellen:

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{C}H(NH_2) \cdot COOH \longrightarrow \underset{\text{Formyl-dl-Leuzin}}{(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot COOH}$$

$\overset{*}{C}$ = asymmetrisches C-Atom

→ Bruzinsalz ⟨
- → Bruzinsalz von Formyl-d-Leuzin → Formyl-d-Leuzin (kristallisiert aus)
- → Bruzinsalz von Formyl-l-Leuzin → Formyl-l-Leuzin (aus der Mutterlauge zu gewinnen)

$\xrightarrow{\text{mit HCl gekocht}}$ d-Leuzinchlorhydrat → d-Leuzin

$\xrightarrow{\text{mit HCl gekocht}}$ l-Leuzinchlorhydrat → l-Leuzin

*Die optische Untersuchung der Aminosäuren geschieht in rein wäßriger, saurer oder alkalischer Lösung.*

*Bei Bestimmung der räumlichen Konfiguration einer Aminosäure ist auf die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung Rücksicht zu nehmen.* Eine solche Umkehrung ist zuerst beim Alanin beobachtet worden.

$$\begin{array}{ccccc} \text{d-Alanin} & \longleftarrow & NH_3 & \longleftarrow & \text{d-Brompropionsäure} \\ \downarrow & & & & \uparrow \\ (NOBr) & & & & (NOBr) \\ \downarrow & & & & \uparrow \\ \text{l-Brompropionsäure} & \longrightarrow & (NH_3) & \longrightarrow & \text{l-Alanin} \end{array}$$

Alle untersuchten Aminosäuren erleiden bei der Behandlung mit Nitrosylbromid dieselbe Umlagerung.

Beim Valin muß eine doppelte Umkehrung angenommen werden. Die Ester der Aminosäuren reagieren normal[1]).

Da schon die α-Bromfettsäuren optische Isomere bilden, ist auch die Darstellung der optisch-aktiven Halogensäuren[2]) von Interesse.

---

[1]) Fischer und Scheibler, B. 40, 489 (1907); 41, 889, 2891 (1908); 42, 1219 (1909); vgl. auch Fischer und Raske, B. 40, 1051 (1907).

[2]) Fischer und Carl, B. 39, 3996 (1906); Ramberg, A. 349, 324 (1906).

**Umwandlung von l-Leuzin in l-$\alpha$-Bromisokapronsäure.** 10 g l-Leuzinbromhydrat werden mit 60 g wäßrigem Bromwasserstoff von 49 % übergossen, wobei nur teilweise Lösung erfolgt, und hierzu unter guter Kühlung in einer Kältemischung und starkem Turbinieren eine konzentrierte wäßrige Lösung von 13 g Natriumnitrit (3 Mol.) im Laufe von mehreren Stunden zugetropft. Die Kristalle verschwinden allmählich, und an ihre Stelle tritt ein dunkelbraunes Öl. Dieses wird nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, dann mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers unter 1 mm Druck destilliert[1]).

## IV. Umwandlungen.

1. Beim Glühen mit Baryt zerfallen die Aminosäuren in $CO_2$ und ein primäres Amin.

$$\underset{\text{Glykokoll}}{CH_2(NH_2) \cdot COOH} \rightarrow \underset{\text{Methylamin}}{CH_3NH_2} + CO_2$$

2. Andere Umwandlungen, welche die Karboxylgruppe betreffen, siehe im Abschnitt: Die Karboxylgruppe (S. 568 ff.).

3. Beim Erhitzen von Aminosäuren mit alkoholischem Kali wird Ammoniak abgespalten[2]).

4. Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 spaltet bei 220° in Ammoniak und gesättigte Säuren[3]).

5. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure erhält man unter gewöhnlichen Bedingungen die den Aminosäuren entsprechenden Oxysäuren[4]); löst oder suspendiert man aber die Substanz in der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure und setzt die molekulare Menge Natriumnitrit tropfenweise zu, so entstehen Chlorfettsäuren in quantitativer Ausbeute[5]).

6. Mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, gehen die Aminosäuren in die nächst niederen Aldehyde über, Leuzin in Isovaleraldehyd, $\alpha$-Aminoisovaleriansäure in Isobutylaldehyd[6]), Isoserin und Diaminopropionsäure in Aminoacetaldehyd[7]).

Von Ozon werden unter den Eiweißspaltprodukten nur diejenigen Aminosäuren angegriffen, welche einen aromatischen Kern enthalten[8]). Durch elektrolytischen Abbau erhält man aus Serin Glykolaldehyd, aus Isoserin Aminoacetaldehyd[9]).

7. Mit Natriumamalgam reduziert, liefern die Aminosäureester Aminoaldehyde bez. Aminoacetale.

8. Wasserabspaltung.

a) Die Ester der $\alpha$-Aminosäuren spalten unter geeigneten Bedingungen Alkohol ab und gehen in *Diketopiperazine* über.

$$2\,NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = NH\left\langle\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix}\right\rangle NH + 2\,C_2H_5OH$$

Glykokollester erleidet diese Kondensation schon bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Fischer und Schoeller, A. 357, 13 (1908).
[2]) Cahours, A. 107, 149 (1858); Körner und Menozzi, G. 11, 258 (1881).
[3]) Kwisda, M. 12, 419 (1891). [4]) Herzog, A. 351, 264 (1907).
[5]) Jochem, H. 31, 119 (1900).
[6]) Dakin, Journ. of Biol. Chem. 4, 63, C. 1908, I, 1165.
[7]) Neuberg, Biochem. Ztschr. 20, 533 (1909).
[8]) Harries und Langheld, H. 51, 373 (1907).
[9]) Neuberg, Biochem. Zeitschr. 24, 152 (1910).

peratur, andere Ester durch Erhitzen auf 100—110° oder durch Schmelzen. Besonders leicht reagieren die Methylester[1]).

b) $\gamma$-, $\delta$- und $\varepsilon$-Aminosäuren spalten leicht intramolekular ein Molekül Wasser ab; die so entstehenden Anhydride heißen Laktame[2]):

$$\underset{\substack{\cdot \\ NH_2}}{CH_2} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH - H_2O = \underset{\substack{\cdot \\ NH}}{CH_2} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$$

$\gamma$-Aminobuttersäure — Laktam der $\gamma$-Aminobuttersäure

c) Die $\alpha,\delta$-Diaminovaleriansäure und die $\alpha$-Amino-$\delta$-oxyvaleriansäure gehen durch Kondensation in *Prolin* über. Die $\delta$-Aminovaleriansäure verwandelt sich durch Schmelzen oder Veresterung in *Piperidon, $\delta$-Amino-$\alpha$-oxyvaleriansäure* in *$\beta$-Oxy-$\alpha$-piperidon, Ornithin* in *$\beta$-Amino-$\alpha$-piperidon*[3]).

d) Auf disubstituierte Aminosäureester ist die Grignardsche Reaktion angewendet worden; aus Diäthylaminoessigester entsteht durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid Diäthyloxäthyl-diäthylamin $OH \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$[4]).

---

[1]) Hoyer, H. 34, 347 (1901/02); Fischer und Raske, B. 39, 3981 (1906); Rosenmund, B. 42, 4470 (1909). [2]) Gabriel und Maaß, B. 32, 1266 (1899).

[3]) Fischer und Zemplén, B. 42, 4878 (1909).

[4]) Paal und Weidenkaff, B. 39, 810 (1906).

# Polypeptide

bearbeitet von

Dr. **P. Blumberg** in Charlottenburg.

**Polypeptide nennt man nach Emil Fischer die Produkte, welche durch amidartige Verknüpfung von Aminosäuren entstehen,** z. B. Alanyl-alanin $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$.

Nach Emil Fischer sind im Eiweißmolekül Aminosäuren in derselben Weise verknüpft wie in diesen synthetischen Produkten. Diese Ansicht wird dadurch bestätigt, daß es gelungen ist, unter den Spaltprodukten von Eiweißkörpern Polypeptide zu isolieren und sie mit künstlich dargestellten zu identifizieren.

Die bekannten synthetischen Polypeptide sind fast ausschließlich Derivate von $\alpha$-Aminosäuren (S. 891); einige $\beta$-Aminosäureabkömmlinge sind nach denselben Methoden wie die ersteren erhalten worden[1].

## I. Darstellung.

*1. Die einfachste Methode zur Darstellung von Polypeptiden besteht darin, daß Aminosäureester* (S. 911) *auf höhere Temperatur erhitzt werden.* Glykokollester gibt sogar schon in der Kälte die von Curtius[2]) als *Biuretbase* bezeichnete Verbindung $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ Triglyzyl-glyzinester. Im allgemeinen geht jedoch bei $\alpha$-Aminosäuren die Abspaltung weiter bis zum entsprechenden Diketopiperazin

$$R \cdot CH \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \diagdown \\ \diagdown NH \cdot CO \diagup \end{matrix} CHR,$$

hauptsächlich $\beta$- und Diaminosäuren nehmen an der Reaktion teil. Reaktionsfähiger als der Äthylester erweist sich das Methylderivat[3]). Die Ester der Polypeptide erleiden dieselbe Kondensation. Dies bedeutet einen Weg, um höhere Polypeptide aus niedrigeren zu erhalten. Aus Diglyzyl-glyzinmethylester entsteht *Pentaglyzyl-glyzinmethylester*

$$2\,NH_2CH_2 \cdot CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3 \longrightarrow$$
$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO)_4NH \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$$

---

[1]) E. Fischer u. Koelker, A. 340, 172 (1905); E. Fischer u. Suzuki, B. 38, 4173 (1905); Kay, A. 362, 348 (1908).

[2]) Curtius, B. 16, 756 (1883); Curtius und Levy, B. 37, 1284 (1904).

[3]) E. Fischer, B. 39, 471 (1906).

**Darstellung von Pentaglyzyl-glyzin-methylester.** Gepulverter Diglyzylglyzir methylester wird in dünner Schicht in einem offenen Kolben auf 100° erhitzt[1]. Aus dei Ester wird das Hexapeptid Pentaglyzylglyzin durch Schütteln mit Natronlauge gewonnen.

Dieses Verfahren liefert im allgemeinen nur Polypep tide, welche aus gleichen Aminosäuren bestehen, keine ge mischten Peptide. Als Nebenprodukte entstehen höhere Kondensations stufen der Ester.

*2. Aufspaltung von Diketopiperazinen.*

Aus Alaninanhydrid z. B. entsteht Alanyl-alanin:

$$\begin{array}{c} NH \nearrow \\ CH_3 \cdot CH \diagup \times \diagdown CO \\ CO \diagdown \quad \diagup CH \cdot CH_3 \\ NH \end{array} + H_2O \longrightarrow COOH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$$

Solche Diketopiperazine, welche aus zwei verschiedenen Aminosäure entstanden sind, können bei der Hydrolyse zwei Polypeptide liefern je nach de Stelle, an welcher die Spaltung stattfindet. Das Diketopiperazin aus Leuzi und Glyzin[2] z. B. kann zerfallen:

entweder nach I. in Leuzyl-glyzin

$$\text{I.} \quad \begin{array}{c} NH \nearrow \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \diagup \times \diagdown CO \\ CO \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ NH \end{array} + H_2O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

oder nach II. in Glyzyl-Leuzin

$$\text{II.} \quad \begin{array}{c} NH \\ (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \diagup \quad \diagdown CO \\ CO \diagdown \times \diagup CH_2 \\ \swarrow NH \end{array} + H_2O = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2]COOH$$

**Die Aufspaltung** wird durch Säuren, flüssiges Ammoniak, am bequemste aber durch ein- bis zweistündiges Schütteln mit verdünnter Natronlauge bewirkt Beim Glyzinanhydrid erfolgt die Spaltung rasch, bei dem Alaninanhydrid etwa langsamer, beim Valin- und Leuzin-anhydrid ist sie bisher nicht gelungen. Be optisch aktiven Substanzen verursacht das Alkali leicht Razemisierung[3].

**Darstellung von Histidyl-histidin.**

1. Histidinanhydrid. Histidinmethylester wird im Einschlußrohr einige Stunde auf 100° erhitzt. Die abgeschiedenen Kristalle werden mit Alkohol und Äther gewasche und aus heißem Wasser umkristallisiert.

2. Histidyl-histidin. Schüttelt man 1 g Histidinanhydrid mit 50 ccm n-Natron lauge 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, so erfolgt klare Lösung. Nachdem di Flüssigkeit noch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, neutralisiert ma durch Zusatz von 50 ccm n-Salzsäure. Zur Isolierung des Dipeptids dient das Pikrat.

*3. Halogenierte Säurechloride vereinigen sich mit Aminosäuren un Polypeptiden in wäßrig-alkalischer Lösung sowie auch mit Aminosäure- ode Polypeptidestern zu Halogen-acylverbindungen.* Die letzteren kann man mi Ammoniak behandeln oder wieder chlorieren, dieselbe Reaktion von neuen

---

[1] E. Fischer und Suzuki, B. 38, 4173 (1905).
[2] E. Fischer und Schrauth, A. 354, 21 (1907).
[3] E. Fischer, B. 39, 466, 3987 (1906).

durchführen und erst dann Ammoniak einwirken lassen. Nach diesem Verfahren sind sehr lange Ketten von Aminosäuren gebildet worden, u. a. ein *Oktadekapeptid* aus 15 Glyzyl- und 3 Leuzylresten[1]).

Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion ein ungesättigter Körper durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und das Anhydrid.

A. Halogenierte Säurechloride. Von diesen sind benutzt worden:

Chlor-(Brom-)acetylchlorid zur Einführung von Glyzyl;
α-Brompropionylchlorid (-bromid) zur Einführung von Alanyl;
aktives l-α-Brompropionylchlorid zur Einführung von aktivem Alanyl;
α-Brom-butyrylchlorid zur Einführung von α-Aminobutyryl;
α-Brom-isokapronylchlorid zur Einführung von Leuzyl;
α-Brom-phenylalanylchlorid zur Einführung von Phenylalanyl;
α,δ-Dibrom-valerylchlorid zur Einführung von Prolyl.

Chloracetylchlorid gibt mit Valin Chloracetyl-valin; durch Austausch des Halogens gegen die Aminogruppe entsteht daraus *Glyzyl-valin.*

$$CH_2Cl \cdot COCl + COOH \cdot CH(NH_2) \cdot CH \cdot (CH_3)_2 \rightarrow CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2H$$
$$CH_2Cl \cdot CONH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2H + NH_3 \rightarrow NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO_2H$$

**Darstellung von Glyzyl-valin.**

1. Chloracetyl-d-valin[2]). Zu 10 g d-Valin, die in 42,5 ccm 2n-Natronlauge (1 Mol.) gelöst sind, werden unter Kühlung in einer Kältemischung und fortwährendem Schütteln abwechselnd 19,3 g frisch destilliertes Chloracetylchlorid (2 Mol.) und 93,5 ccm 2n-Natronlauge (2,2 Mol.) in je 5 Portionen im Laufe von etwa 20 Minuten zugegeben. Der Geruch des Säurechlorides verschwindet sehr schnell. Nun wird die klare Lösung mit 22 ccm 5n-Salzsäure übersättigt. Bald beginnt die Abscheidung von prismatischen Kristallen. Man läßt einige Stunden in Eis stehen, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser. Man erhält 11 g; der Rest wird durch Ausäthern des unter vermindertem Druck eingeengten Filtrates gewonnen. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, stark konzentriert und mit Petroläther versetzt, wodurch bald mikroskopisch kleine Prismen abgeschieden werden. Die Gesamtausbeute beträgt 84 % der Theorie.

2. Glyzyl-d-valin. Der Chloracetylkörper bleibt mit einem großen Überschuß von 25 %igem wäßrigen Ammoniak drei Tage im zugeschmolzenen Rohr stehen.

In derselben Weise reagieren auch kohlenstoffreiche Aminosäuren, wie α-Amino-stearinsäure[3]).

Hippurazid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CON_3$ verwandte Curtius[4]) zum Aufbau von Aminosäureketten. Es gelingt nicht, aus diesen Verbindungen die Benzoylgruppe abzuspalten, ohne die ganze Kette zu zerreißen.

B. Höhere Verbindungen.

**Darstellung eines Hexapeptids.** α-Bromisokapronyl-chlorid mit Diglyzylglyzin gekuppelt gilt α-Bromisokapronyl-diglyzylglyzin, welches aus heißem Alkohol umkristallisiert, mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Acetylchlorid chloriert und mit Glyzinanhydrid in alkalischer Lösung zur Umsetzung gebracht wird. Gesättigte wäßrige Ammoniaklösung führt bei gewöhnlicher Temperatur den Halogenkörper in das Hexapeptid Leuzyl-tetraglyzyl-glyzin über[5]):

$$\underset{\alpha\text{-Brom-isokapronyl-diglyzyl-glyzylchlorid}}{C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO(NHCH_2 \cdot CO)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl} + \underset{\text{Glyzyl-glyzin}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH}$$
$$\rightarrow \underset{\alpha\text{-Bromisokapronyl-tetraglyzyl-glyzin}}{C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO(NH \cdot CH_2CO)_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH}$$
$$\xrightarrow{+NH_3} \underset{\text{Leuzyl-tetraglyzyl-glyzin}}{C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO(NHCH_2CO)_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

---

[1]) E. Fischer, B. 40, 1754 (1907). [2]) Fischer u. Scheibler, A. 363, 138 (1908).
[3]) Fischer und Kropp, A. 362, 338 (1908).
[4]) Curtius, J. pr. [2] 70, 53 (1904). [5]) E. Fischer, B. 39, 453 (1906).

Die höheren Glieder müssen wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkohol in besonderer Weise für die Chlorierung vorbereitet werden. Man löst in verdünnter Natronlauge, fällt bei niederer Temperatur mit Salzsäure aus und trocknet vorsichtig im Vakuum über Phosphorpentoxyd[1]). Zur Verwandlung in das Polypeptid wird oft am besten reines, verflüssigtes Ammoniak verwendet. Auch hier machen die physikalischen Eigenschaften der Körper besondere Maßnahmen nötig.

**Darstellung von Leuzyl-oktaglyzyl-glyzin** $C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO(NH \cdot CH_2CO)_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. 2 g α-Bromisokapronyl-oktaglyzyl-glyzin durch einmaliges Umlösen mit Natriumkarbonat gereinigt, werden allmählich in 25—30 ccm flüssiges Ammoniak, das sich in einem Einschmelzrohr befindet, eingetragen, dann das Rohr geschlossen und vier Tage bei 25° geschüttelt. Man läßt das Ammoniak dann verdunsten und kocht den kaum gefärbten amorphen Rückstand zweimal mit je 30 ccm absolutem Alkohol aus. Die Menge des ungelösten Dekapeptids beträgt 1,5 g oder 82 % der Theorie[2]).

α-Bromisokapronyl-asparagin ist zur weiteren Kuppelung nicht befähigt, da beim Schütteln mit Acetylchlorid Bromwasserstoff abgespalten wird und die Chlorierung mißlingt[3]). Auch bei Histidin ist die Chlorierung bisher nicht erreicht worden[4]). Daß die Bromisokapronylderivate auch unter Bildung von Säureamiden an Stelle der Peptide zu reagieren imstande sind, fanden Fischer und Reif[5]). Die Oxy- und Diaminosäuren setzen dem Verfahren zur Polypeptidgewinnung Widerstand entgegen, da sie mit Phosphorpentachlorid phosphorhaltige Produkte liefern. Für die Oxysäuren überwand E. Fischer diese Schwierigkeit dadurch, daß er das Hydroxyl mit Hilfe der Karbomethoxygruppe festlegte und die letztere nachträglich durch kaltes, verdünntes Alkali abspaltete.

Chloracetyl-l-tyrosin gibt in alkalischer Lösung durch Schütteln mit Chlorkohlensäuremethylester das Chloracetyl-karbomethoxy-l-tyrosin $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCOOCH_3) \cdot COOH$; dieses läßt sich in das entsprechende Säurechlorid verwandeln. Bringt man dann letzteres in ätherischer oder Chloroformlösung mit Glykokollester zusammen, so entsteht der Chloracetyl-karbomethoxy-tyrosyl-glyzinäthylester, welcher zu Chloracetyl-tyrosyl-glyzin verseift und mit Ammoniak zu *Glyzyl-tyrosyl-glyzin* umgesetzt wird[6]).

*4. Vereinigung von Aminosäurechloriden sowie von Polypeptidchloriden mit Aminosäure- oder Polypeptidestern führt zu Polypeptiden.* Während bei der im vorhergehenden Abschnitt (S. 920 f.) beschriebenen Methode der neue Rest an die Aminogruppe tritt, gestattet diese Methode eine Verlängerung der Kette am Karboxyl der Aminosäure.

A. Aminosäurechloride. (S. 913.) Salzsaures d-Alanylchlorid mit Glykokollester gekuppelt gibt *d-Alanyl-glyzin.*

$$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COCl + NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

**Darstellung von d-Alanyl-glyzin.** 5,8 g salzsaures d-Alanylchlorid werden in eine auf 0° gekühlte Lösung von 8 g Glykokollester, der durch Bariumoxyd sorgfältig getrocknet ist, in 80 ccm trockenem Chloroform in fünf Portionen eingetragen und jedesmal kräftig geschüttelt. Nach einstündigem Stehen wird im Vakuum verdampft, der mit Petroläther gewaschene Rückstand in 50 ccm Alkohol gelöst und in einer kleinen Menge der Flüssigkeit das Chlor maßanalytisch bestimmt. Zu dem Hauptteil der Lösung fügt man nun die für das Chlor berechnete Menge einer verdünnten Natriummethylatlösung.

Nach einstündigem Stehen bei 0° wird das Kochsalz abfiltriert, die Flüssigkeit unter geringem Druck verdampft und der Rückstand wieder zur Entfernung des freien Glykokollesters mit Petroläther mehrmals sorgfältig gewaschen, dann mit 5 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und die vom Kochsalz abfiltrierte Lösung mit Äther und viel Petroläther versetzt. Hierbei scheidet sich ein Öl ab, das nach einstündigem Stehen von der Lösung

---

[1]) E. Fischer, B. 39, 2893 (1906). [2]) E. Fischer, B. 39, 2903 (1909).
[3]) Fischer u. Königs, B. 40, 2048 (1907). [4]) Fischer u. Cone, A. 363, 107 (1908).
[5]) Fischer und Reif, A. 363, 118 (1908); Gluud, A. 369, 247 (1909).
[6]) E. Fischer, B. 41, 2860 (1908).

getrennt und zur Verseifung in 40 ccm kalter Normal-Natronlauge gelöst wird. Diese Lösung bleibt $1^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wird dann nach Zusatz von 40 ccm Normal-Schwefelsäure unter vermindertem Druck stark eingedampft und zur Fällung des Natriumsulfats mit dem fünffachen Volumen heißen Alkohols vermischt. Die heiß filtrierte Flüssigkeit scheidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade schon in der Wärme d-Alanyl-glyzin kristallinisch ab. Es wird nach dem Erkalten und Zusatz von Alkohol filtriert. Ausbeute 1,4 g oder 24 % der Theorie[1]).

B. Polypeptid-chloride.

Leuzyl-glyzyl-chlorid, auf dieselbe Weise dargestellt wie die Chloride der Aminosäuren, vereinigt sich als salzsaures Salz mit Leuzinäthylester in ätherischer Lösung. *Leuzyl-glyzyl-leuzinester* wird als Nitrat isoliert[2]).

$$C_4H_9 \cdot CH(NH_2)CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl + NH_2 \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$
$$C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO_2C_2H_5$$

## II. Eigenschaften.

1. Die Polypeptide sind teils geschmacklos, teils haben sie einen faden, manche einen bittern Geschmack.

2. Die meisten besitzen keinen Schmelzpunkt. Sie zersetzen sich bei Temperaturen über 200° in einem längern Intervall.

3. Die höheren Glieder nähern sich merklich den Albumosen, Peptonen und Proteinen. So sind einzelne Polypeptide schon in verdünnter Lösung durch Ammoniumsulfat fällbar, neben einem Tetrapeptid[3]) besonders das Di-l-leuzyl-l-cystin[4]).

4. Bis auf wenige Ausnahmen sind die Polypeptide in Wasser leicht löslich. In Aceton sind sie, soweit bisher untersucht, unlöslich und aus ihren konzentrierten wäßrigen Lösungen durch Aceton fällbar[5]).

5. Einzelne Glieder zeigen die Eigentümlichkeit, nur nach dem Destillieren oder Sublimieren zu kristallisieren, während sie aus Lösungen nicht in fester Form zu erhalten sind, sondern Gallerten bilden.

## III. Derivate.

1. Da die Polypeptide eine freie Amino- und eine freie Karboxylgruppe besitzen, können sie dieselben Derivate liefern wie die Aminosäuren (S. 911 ff.), das sind Salze mit Basen und Säuren, Verbindungen mit Säurechloriden, Phenylisozyanat usw.

2. Wichtig ist, daß sich Polypeptide auch chlorieren lassen, ebenso wie die Aminosäuren mit Phosphorpentachlorid, wenn sie in Acetylchlorid gelöst oder suspendiert sind. (Vgl. S. 913.)

3. Die Ester der Polypeptide sind nicht flüchtig; wie die Ester der Aminosäuren liefern sie Diazoderivate[6]).

4. Benzoylderivate von Polypeptiden erhält man nach E. Fischer,

---

[1]) E. Fischer, B. 38, 2921 (1905). [2]) E. Fischer, B. 38, 2923 (1905).
[3]) Fischer und Abderhalden, B. 40, 3546 (1907).
[4]) Fischer und Gerngroß, B. 42, 1485 (1909).
[5]) Th. Weyl, H. 65, 246 (1910).
[6]) Curtius und Thompson, B. 39, 1379, 1383, 3398 (1906).

wenn man Benzoylaminosäurechloride mit Aminosäuren, Polypeptiden oder ihren Estern kuppelt. Für dieselbe Reaktion benutzte Curtius die Azide der acylierten Aminosäuren. So erhielt er aus Hippurazid (I) und Glyzyl-glyzinester (II) den Benzoyl-diglyzyl-amidoessigsäure-äthylester (III).

$$\overset{\mathrm{I}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CON_3} + \overset{\mathrm{II}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}$$

$$\longrightarrow \overset{\mathrm{III}}{C_6H_5 \cdot CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5}$$

**Darstellung von Benzoyl-diglyzyl-glyzinester.** Man löst frisch dargestelltes trockenes Hippurazid in Chloroform, filtriert wenn nötig und gibt unter stetem Umrühren eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Glyzylglyzinester in Chloroform hinzu. Beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich der gebildete Ester als graues Pulver ab, während gleichzeitig heftiger Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auftritt. Der Rückstand wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Man kann auch den Ester aus der Chloroformlösung mit viel Äther als gelatinösen Niederschlag ausfällen. Ausbeute 70—75 %.

Auch höhere Glieder können nach dieser Methode dargestellt werden z. B. *Benzoyl-pentaglyzyl-amidoessigsäure-äthylester* $C_6H_5 \cdot CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO)_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ aus Benzoyltriglyzyl-amidoessigsäureazid und Glyzylglyzinester [2]).

5. Die sterischen Isomerie-Erscheinungen sind bei den Polypeptiden noch komplizierter als bei den einfachen Aminosäuren. Wenn sich zwei razemische Aminosäuren mit je einem asymmetrischen C-Atom zu einem Dipeptid vereinigen, so sind vier aktive Kombinationen möglich, von denen je zwei zu Razemkörpern zusammentreten können. Die letzteren hat E. Fischer [3]) in manchen Fällen mit Hilfe ihrer verschiedenen Löslichkeit isoliert; den schwerer löslichen Körper bezeichnet er mit A, den andern mit B. Mit der Zahl der verknüpften Aminosäuren wächst die Anzahl der möglichen Stereoisomeren sehr rasch entsprechend der van t'Hoffschen Formel $2^n$, wo n die Zahl der asymmetrischen C-Atome bedeutet.

Da man bei der Spaltung der Eiweißstoffe optisch aktive Aminosäuren erhält, besitzen Polypeptide, welche aus aktiven Aminosäuren bestehen, ein großes Interesse. Zerlegt man eine synthetisch erhaltene inaktive Aminosäure in ihre optisch aktiven Komponenten, so entspricht nur die eine Hälfte einem natürlich vorkommenden Produkt. Mit Benutzung der Waldenschen Umkehrung (siehe S. 916) hat nun E. Fischer auch die andere Hälfte zu verwerten gewußt. Das nicht in der Natur vorkommende d-Leuzin z. B. wird mit Nitrosylbromid behandelt und das optisch aktive Bromisokapronylchlorid [4]) mit einer Aminosäure gekuppelt. Nach Einwirkung von Ammoniak enthält das so gewonnene Polypeptid das natürlich vorkommende l-Leuzin. Die Razemisierung von Polypeptiden bewirkt E. Fischer durch Erhitzen mit Chinolin [5]).

## IV. Reaktionen.

*1. Die Biuretprobe.* Bei den einfachen Dipeptiden tritt die Biuretfärbung nicht auf, eine Ausnahme bildet das Diamino-propionsäure-dipeptid. Tetra- und Pentapeptide geben deutliche Biuretreaktion.

---

[1]) Curtius, J. pr. [2] 70, 94 (1904).
[2]) Curtius, l. c. S. 100. [3]) E. Fischer, B. 39, 530 (1906).
[4]) E. Fischer, B. 39, 2929 (1906). [5]) E. Fischer, B. 39, 2914 (1906).

Isolierung.

2. *Ein Gemisch von Aminosäuren, Dipeptiden und Tripeptiden läßt sich auf folgende Weise trennen.* Die einfachen Aminosäuren werden in Gestalt ihrer Ester durch Auslaugen mit Petroläther entfernt und die Dipeptide durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in Diketopiperazine übergeführt, welche nicht mehr basisch und in Wasser ziemlich schwer löslich sind. In der wäßrigen Mutterlauge befinden sich jetzt nur noch die höheren Peptide [1]).

## V. Umwandlungen.

1. Die Ester der Polypeptide können wie die Aminosäureester in Diketopiperazine übergehen. Diese Umwandlung wird durch heißes Wasser oder bei niedriger Temperatur durch alkoholisches Ammoniak bewirkt [2]).

2. Glyzyl-glyzin gibt bei der Oxydation mit Kalziumpermanganat Oxaminoessigsäure [3]), welche bei der Hydrolyse in Oxalsäure und Glykokoll zerfällt [4]).

$$COOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \longrightarrow COOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH \longrightarrow$$
$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + COOH \cdot COOH$$

3. Die Spaltung der Polypeptide gewährt in vielen Fällen weitgehenden Aufschluß über ihre Konstitution.

a) Die totale Hydrolyse mit Säuren oder Alkalien liefert die Aminosäuren, aus denen das Polypeptid aufgebaut ist. Die Trennung erfolgt nach den auf S. 914 angeführten Methoden.

Stellt man die Naphtalinsulfoverbindung eines Polypeptids dar und behandelt diese mit kochender verdünnter Salzsäure, so wird die Peptidbindung gesprengt, während der Naphtalinsulforest an der Aminogruppe haften bleibt. Auf diese Weise kann man beurteilen, welche Aminosäure in einem Polypeptid unbekannter Konstitution an dem einen Ende steht und eine freie Aminogruppe enthält [5]).

b) Unter dem Einfluß von Enzymen werden Polypeptide nur unter bestimmten Bedingungen aufgespalten. Von der Art der Aminosäuren, ihrer Verkettung, Anzahl, sterischen Konfiguration und von der Zusammensetzung des gesamten Moleküls hängt es ab, ob die Verbindung von Fermenten, z. B. von Pankreatin, angegriffen wird; während z. B. Alanylglyzin $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ hydrolysierbar ist, wird Glyzyl-alanin $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ nicht verändert. Razemische Polypeptide werden partiell hydrolysiert; es wird nur die Komponente angegriffen, durch deren Hydrolyse diejenigen aktiven Aminosäuren resultieren, welche auch in den Proteinen enthalten sind. Aus dem razemischen Alanyl-alanin $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)COOH$ entsteht nur d-Alanin. Die Spaltung verläuft asymmetrisch [6]).

---

[1]) Fischer und Abderhalden, H. 46, 52 (1905); Fischer und Luniak, B. 42, 4756 (1909).
[2]) E. Fischer, B. 39, 453 (1906).
[3]) Pollak, B. Ph. P. 7, 16 (1905/6).
[4]) Krämer, B. 39, 4385 (1906).
[5]) Fischer und Abderhalden, B. 40, 3544 (1907); Abderhalden und Funk, H. 64, 436 (1910).
[6]) Fischer und Abderhalden, H. 46, 52 (1905); Fischer und Bergell, B. 36, 2592 (1903); 37, 3103 (1904).

# Die Chinone

bearbeitet von

**Dr. J. Houben,** Privatdozenten an der Universität Berlin.

## Einleitung.

Der Name Chinon ist von der Chinasäure abgeleitet, aus welcher Woskresensky[1]) 1838 in Liebigs Laboratorium durch Oxydation eine zunächst „Chinoyl" genannte Verbindung, das heutige p-Benzochinon, erhielt[2]).

Der prozentischen Zusammensetzung und dem Molekulargewicht nach ist das Chinon aus dem Benzol durch Ersatz zweier Wasserstoff- mittels zweier Sauerstoffatome hervorgegangen zu denken, was zuerst durch Graebes[3]) Superoxydformel (I), dann durch die heute fast allgemein anerkannte Fittigsche[4]) Diketonformel (II) ausgedrückt wurde:

```
        C              CO             CO             CO
      // | \          /  \           /  \           /  \
    CH   |  CH      CH    CH       CH    CO       CH    CH2
    |    O  ||      ||    ||       ||    |        ||    |
 I  |    |  ||   II ||    ||   III ||    |     IV ||    |
    |    O  ||      ||    ||       ||    |        ||    |
    CH   |  CH      CH    CH       CH    CH       C     CO
      \\ | /          \  /           \  //          \\  /
        C              CO             CH             CH
```

Während die erste noch die drei im Benzol angenommenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweist, zeigt die zweite nur noch zwei solcher Doppelbindungen und also nicht mehr aromatischen Charakter. Damit stimmen viele Tatsachen gut überein. Doch erweist sich im übrigen unsere heutige, vornehmlich am Studium der Kohlenwasserstoffe gereifte Strukturchemie der völligen Darstellung der bei vielen Chinonen auftretenden chemischen Verhältnisse nicht mehr gewachsen[5]) und folglich auch die Fittigsche Formel als unzulänglich.

---

[1]) Woskresensky, A. 27, 268 (1838).

[2]) Der Name Chinon rührt von Berzelius (Jahresb. 19, 407) her; siehe auch Wöhler, A. 51, 145 Anm. 2 (1844).

[3]) Graebe, A. 146, 1 (1868); Ztschr. f. Ch. N. F. 3, 39 (1867).

[4]) Fittig, A. 180, 23 (1875); vgl. Zincke, B. 6, 137 (1873).

[5]) Vgl. Hantzsch, B. 40, 340 (1907).

Während Graebes Anschauung die Formulierung eines o-, m- und p-Chinons erlaubt, läßt die Fittigsche eigentlich nur zwei Chinone, ein p- und ein o-Chinon, vorhersehen (II und III), indessen für ein m-Chinon nur ein Typus mit zwei benachbarten Doppelbindungen und einem gänzlich wasserstofffreien Kohlenstoffatom in Betracht kommen könnte (IV).

Dementsprechend sind m-Chinone nicht bekannt. Bezüglich der Darstellung m-chinoider Verbindungen muß jedoch auf wichtige Untersuchungen von Hantzsch[1]) verwiesen werden.

Bezüglich der Anordnung des Stoffes sei bemerkt, daß Abteilung A die Darstellung der Chinone so weit behandelt, als Verbindungen mit unveränderten Chinonkarbonylen in Betracht kommen, während Abteilung B — Erkennungs-, Bestimmungs- und Charakterisierungsmethoden — sich auch mit Verbindungen befaßt, deren Chinonkarbonyle in Reaktion getreten sind.

Da die Darstellungsmethoden sich oft jedem einzelnen Fall anpassen, erwies sich häufig eine Zusammenfassung unter allgemeine Gesichtspunkte als unvorteilhaft. In solchen Kapiteln wurden die Darstellungsmethoden für die wichtigeren Verbindungen oder lehrreichere Beispiele einfach aneinander gereiht.

## A. Darstellungsmethoden.

### 1. o-Chinone der Benzolreihe.

Obgleich schon Stenhouse[2]) ein Tetrabrom-o-benzochinon in Händen hatte, ist die Erkennung des Charakters dieser Verbindung und die Darstellung einiger anderer halogenierter o-Chinone der Benzolreihe erst Zincke[3]) und seinen Schülern geglückt. Das o-Benzochinon selbst erhielten erst kürzlich Willstätter und Pfannenstiel[4]).

Tetrabrom-o-chinon $C_6Br_4O_2$ entsteht bei der Oxydation von Tetrabrombrenzkatechin mit Eisessig-Salpetersäure oder heißem Eisessig-Brom. Man kann auch das Brenzkatechin selbst in Eisessig mit Brom in der Hitze zum Tetrabrom-o-chinon oxydieren[5]), analog mit Chlor zum Tetrachlor-o-chinon[6]), indem man in die heiße Eisessiglösung des Brenzkatechins einen Chlorstrom nur so lange einleitet, bis sie eine intensiv rotgelbe Farbe angenommen hat, und sodann mit Wasser fällt.

Trichlor-p-methoxy-o-benzochinon $C_7H_3Cl_3O_3$ entsteht aus Trichloroxyhydrochinondimethyläther $C_8H_7Cl_3O_3$ bei der Oxydation mit Salpetersäure[7]).

Über Additionsprodukte der halogenierten o-Chinone siehe C. Loring Jackson[8]) und seine Schüler.

**Darstellung von Benzochinon** vgl. 2. Bd. S. 50.

---

[1]) Hantzsch, B. 39, 1095 (1906); 40, 330 (1907).

[2]) Stenhouse, A. 177, 197 (1875); vgl. Zincke, B. 20, 1779 (1887).

[3]) Zincke, B. 20, 1776 (1887); Zincke u. Schaum, B. 27, 555 (1894); vgl. Zincke und Wiederhold, A. 290, 359 (1896) (Tetrachlor-β-chinolinchinon).

[4]) Willstätter und Pfannenstiel, B. 37, 4744 (1904); vgl. Jackson und Koch, B. 31, 1458 (1898).

[5]) Zincke, B. 20, 1777 (1887).

[6]) Zincke, B. 20, 1779 (1887).

[7]) Zincke und Schaum, B. 27, 555 (1894).

[8]) C. Loring Jackson, B. 36, 454 (1903); Am. Ch. J. 31, 89 (1904); 34, 422, 441 (1905); 37, 87 (1907) usw.; Zusammenstellung der Literatur siehe bei J. Schmidt, Über Chinone und chinoide Verbindungen, Ahrenssche Vortragssammlung Bd. XI (1907).

### 2. p-Chinone der Benzolreihe.

Über elektrolytische Darstellung des Chinons aus Benzol mit Hilfe von Bleianoden nach Kempf und über die Bildung von Chinon aus Benzol und Chromylchlorid nach Etard vgl. 2. Bd. S. 48.

#### a) Darstellung von Chinonen durch Oxydation aromatischer Amine.

Diese wohl wichtigste Methode zur Darstellung von Chinonen ist zur Gewinnung einer ganzen Reihe solcher Verbindungen benutzt worden, so zur Darstellung des Chinons selbst[1]). Nach E. Bamberger[2]) verläuft der Prozeß z. B. beim Anilin in folgender Weise:

Es entsteht zunächst Phenylhydroxylamin, das sich unter dem Einfluß des sauren Oxydationsmittels — Chrom- und Schwefelsäure — in p-Amidophenol umlagert, welches dann zu Chinon oxydiert wird.

Über **Darstellung von Chinon aus Anilin** vgl. 2. Bd. S. 49.

In derselben Weise gelingt die Oxydation von o-[3]) und von m-Toluidin[4]) zum Toluchinon. Beim o-Toluidin werden 86 % der theoretischen Ausbeute gewonnen[5]):

o-Toluidin — Toluchinon — m-Toluidin

Beim 1, 2, 3-Xylidin gibt das Verfahren indessen aus 10 g Base nur 1 g o-Xylochinon, während das symmetrische Xylidin aus 3 g Base 1 g Chinon, das p-Xylidin mit Leichtigkeit 70—80 % der theoretischen Ausbeute an p-Xylochinon oder Phloron liefert[6]). So gewannen Goldschmidt und Schmidt[7]) reichliche Mengen Phloron durch Versetzen einer verdünnten schwefelsauren Lösung von Amido-p-xylol mit Kaliumbichromatlösung.

Von besonderer Wichtigkeit ist es, daß auch p-methylierte Arylamine, wie Fittig und Siepermann[8]) vereinzelt beim Diamidomesitylen, Nölting und Baumann[9]) bei anderen Aminen fanden, sich in Chinone überführen lassen. Namentlich bei den höher methylierten Verbindungen wird die Ausbeute an Chinon eine reichliche. Beim p-Toluidin ist diese Methode

---

[1]) Nietzki, B. 19, 1467 (1886); Schniter, B. 20, 2283 (1887).

[2]) E. Bamberger, B. 31, 1522 (1898); 32, 1675 (1899); 33, 3600 (1900).

[3]) Nietzki, A. 215, 158 (1882).

[4]) Nölting und Baumann, B. 18, 1151 Anm. (1885).

[5]) Schniter, B 20, 2283 (1887).

[6]) Nölting, O. N. Witt und Forel, B. 18, 2667 (1885); Nölting und Forel, B. 18, 2673 (1885).

[7]) Goldschmidt und Schmidt, B. 18, 568 (1885).

[8]) Fittig und Siepermann, A. 180, 133 (1875).

[9]) Nölting und Baumann, B. 18, 1150 (1885).

praktisch belanglos. Auch α-Metaxylidin $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ (1:3:4) liefert nur wenig einer chinonartig riechenden Substanz. Dagegen lieferten 5 g Mesidin 2 g reines Metaxylochinon, sodaß dieses Verfahren das beste zur Darstellung des genannten Chinons ist:

$$\text{Mesidin} \xrightarrow{CrO_3\,SO_4H_2} \text{Metaxylochinon}$$

Mesidin Metaxylochinon

Nölting und Baumann wenden folgende Verhältnisse an:

Base 5 g, Schwefelsäure von 66° Bé 25 g, Wasser 500 g, Chromsäure 15 g.

Diese Methode ist nach Heymann und Königs[1]) auch die beste zur Darstellung des Phlorons aus dem leicht zugänglichen Pseudokumidin. Nölting und Baumann erhielten das Phloron daraus mit ca. 40% Ausbeute, Sutkowski[2]) mit 48%. Größere Mengen von Pseudokumidin werden nach Heymann und Königs[3]) bequemer mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert, wobei die Ausbeute annähernd dieselbe bleibt.

**Oxydation von Pseudokumidin zu Phloron.** 100 g Pseudokumidin werden in 2 l Wasser mit 800 g konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht und nach und nach mit überschüssigem Braunstein versetzt. Die Oxydation vollzieht sich schnell und unter lebhafter Wärmeentwicklung und liefert 35% vom Gewicht der Base an p-Xylochinon.

Isoduridin läßt sich mit Chromsäuregemisch zu Pseudokumochinon oxydieren[4]):

$$\text{Isoduridin} \xrightarrow{CrO_3\,SO_4H} \text{Pseudokumochinon}$$

Doch ist das so gewonnene Chinon nach Nietzki und Schneider[5]) nicht rein.

## b) Darstellung von Chinonen durch Oxydation aromatischer Diamine.

Die Oxydation von p-Diaminen zu Chinonen kann unter Umständen zu einem recht glatt verlaufenden Prozeß werden. So setzt sich nach Meldola und R. E. Evans[6]) schwefelsaures p-Phenylendiamin mit Kaliumbichromat quantitativ um nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + H_2O + O = O:C_6H_4:O + 2NH_3$$

Auf dieselbe Weise läßt sich aus p-Diamido-pseudokumol reines Pseudokumochinon gewinnen[7]):

$$\text{p-Diamidopseudokumol} \xrightarrow{FeCl_3} \text{Pseudokumochinon}$$

p-Diamidopseudokumol Pseudokumochinon

---

[1]) Heymann und Königs, B. 20, 2395 (1887).
[2]) Sutkowski, B. 20, 977 (1887).
[3]) Heymann und Königs, B. 20, 2395 (1887); vgl. Carstanjen, J. pr. Ch. 23, 429 (1881).
[4]) Nölting und Baumann, B. 18, 1152 (1885).
[5]) Nietzki und Schneider, B. 27, 1430 (1894).
[6]) Meldola und R. E. Evans, Proc. Chem. Soc. 1899, 115; vgl. Gräbe, A. 263, 23 (1891) und im vorliegenden Werke 2. Bd. S. 50.
[7]) Nietzki und Schneider, B. 27, 1430 (1894).

Hier wie bei manchen Oxydationen von Diaminen zu Chinonen kann man statt mit Chromsäure gut mit Eisenchlorid oxydieren, gelegentlich auch mit Natriumnitrit in saurer Lösung.

So läßt sich das Dinitrodurol[1]) nach Nef[2]) zu Diamidodurol reduzieren und dieses mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure in Durochinon verwandeln:

$NO_2$ / $CH_3$ — $CH_3$ / $CH_3$ — $CH_3$ / $NO_2$ ⟶ $NH_2$ / $CH_3$ — $CH_3$ / $CH_3$ — $CH_3$ / $NH_2$ ⟶ O / $CH_3$ — $CH_3$ / $CH_3$ — $CH_3$ / O

Dinitrodurol — Diamidodurol — Durochinon

Chromsäure in Eisessig, ein nach dem Vorgang von Graebe und Liebermann besonders bei den mehrkernigen Chinonen mit Erfolg angewandtes Oxydationsmittel ist hier nicht brauchbar, da es das Durochinon zerstört.

### c) Darstellung von Chinonen aus Phenolen und Hydrochinonen.

(Vgl. S. 50 dieses Bandes bei Stoermer.)

1. Die direkte Oxydation von Phenolen zu Chinonen gelingt schlecht. Doch lassen sich verschiedene Phenole mit sehr günstiger Ausbeute in Chinone verwandeln, wenn man sie zunächst mit p-Amidodimethylanilin zu Indophenolen oxydiert und diese dann mit Schwefelsäure zersetzt[3]):

$$C_6H_5OH + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + O_2 = O:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + 2H_2O$$
$$O:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O = O:C_6H_4:O + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$

**Darstellung von Chinon aus Indophenol.** 10 g des Indophenols werden fein gepulvert mit 50 ccm Wasser versetzt und 20 g reine Schwefelsäure allmählich zugetropft. Die Reaktion tritt sofort ein. Man läßt erkalten und schüttelt mit Äther aus.

Auf diese Weise erhält man z. B. aus o-Äthylphenol und Amidodimethylanilin das o-Äthylbenzochinon[4]). Da man das Amidodimethylanilin bei der Operation zurückgewinnt, ist das Verfahren verhältnismäßig vorteilhaft.

Über die Umwandlung der Phenole in Chinone über die Sulfosäuren siehe unten S. 933, 934.

2. Ein bequemes Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Chinonen sind oft die entsprechenden Hydrochinone, die mit Leichtigkeit oxydiert werden können. Bezüglich des gewöhnlichen Chinons ist das Verfahren fast vorteilhafter als das der Oxydation von Anilin[5]), da das Hydrochinon sehr rein und billig im Handel ist.

**Darstellung von Chinon aus Hydrochinon.** Man löst das Hydrochinon in möglichst wenig Wasser, fügt auf einen Teil des ersteren zwei Teile Schwefelsäure hinzu und versetzt die Flüssigkeit unter guter Kühlung mit Natriumbichromatlösung, bis sich das zu Anfang ausgeschiedene Chinhydron in rein gelbes Chinon verwandelt hat. Man filtriert ab und schüttelt, wenn es lohnend erscheint, das Filtrat mit Äther aus. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen.

---

[1]) Jannasch u. Fittig, Zeit. N. F. VI, 161. [2]) U. Nef, B. 18, 2806 (1885).
[3]) Bayrac, Bull. soc. chim. [3] 11, 1129, 1130, 1131 (1894); 13, 897, 979, 984 (1895); B. 28, R. 471 (1895).
[4]) Bayrac, Bull. soc. chim. [3] 11, 1130 (1894); B. 28, R. 471 (1895).
[5]) Vgl. darüber Nietzki, B. 19, 1468 (1886).

Über Oxydation von Hydrochinon zu Chinhydron mit Schwefelsäure und Kaliumpersulfat in der Kälte s. 2. Bd. S. 51.

Als Oxydationsmittel kommen neben Chromsäuregemisch wieder Eisenchlorid sowie Braunstein mit Schwefelsäure in Betracht.

So geht Hydrodurochinon mit Eisenchlorid glatt in Durochinon über[1].

Bezüglich des Hydrochinons sei erwähnt, daß man es aus Phenol mit alkalischer Kaliumpersulfatlösung direkt darstellen kann[2].

Von den zahlreichen Bildungsweisen der Hydrochinone, die durch Oxydation ja in Chinone übergeführt werden können, sollen hier nur die merkwürdigsten aufgeführt werden.

a) Zunächst sei die eigentümliche Beobachtung Bambergers[3] erwähnt, nach welcher p-Tolylhydroxylamin bei der Behandlung mit heißer verdünnter Schwefelsäure in einer Ausbeute von 80% das Toluhydrochinon liefert:

$$\underset{\text{p-Tolylhydroxylamin}}{CH_3-C_6H_4-NHOH} \longrightarrow \underset{\text{Toluhydrochinon}}{(HO)_2C_6H_3-CH_3}$$

Bei diesem Prozeß findet also augenscheinlich eine Verschiebung des Methyls aus der ursprünglichen Stellung in die dazu metaständige statt. Durch Oxydation des Produkts mit Chromsäure erhält man das Toluchinon.

b) Merkwürdig ist auch die Eigenschaft des Hydrochinons, zwei Molekeln Isoamylen zu addieren und in Diisoamylhydrochinon überzugehen, welches mittels Eisenchlorid glatt in Diisoamylchinon übergeführt werden kann[4]:

$$\begin{matrix}(1)HO \\ (4)HO\end{matrix}\!>C_5H_2<\!\begin{matrix}H \rightarrow C_5H_{10} \\ H \rightarrow C_5H_{10}\end{matrix} = \begin{matrix}(1)HO \\ (4)HO\end{matrix}\!>C_6H_2<\!\begin{matrix}C_5H_{11} \\ C_5H_{11}\end{matrix} \xrightarrow{FeCl_3} \begin{matrix}(1)O \\ (4)O\end{matrix}\!\gg C_6H_2<\!\begin{matrix}C_5H_{11} \\ C_5H_{11}\end{matrix}$$

**Darstellung von Di-isoamyl-chinon.** 25 g Hydrochinon werden in 250 ccm Eisessig gelöst, unter Kühlung mit 50 ccm reiner Schwefelsäure versetzt und unter Umschütteln 50 g (ca. 2,5 Mol.) Isoamylen zu der kalten Mischung langsam hinzugegeben. Die anfangs klare Lösung beginnt alsbald sich zu trüben und zu erwärmen (bis zu ca. 38°). Nach 20—30 Minuten scheidet sich auf der Oberfläche des allmählich braunrot gewordenen Gemisches eine wasserhelle, leicht bewegliche Schicht ab, welche in wenigen Stunden zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. (Bei kleinen Mengen, z. B. 3—5 g, beginnt die Ausscheidung des kristallisierten Kondensationsproduktes schon nach wenigen Minuten.) Nach 24 Stunden wird abgesaugt, mit wenig Eisessig nachgewaschen, in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wiederholt mit Sodalösung ausgeschüttelt, welche außer der Essigsäure etwas unverändertes Hydrochinon aufnimmt, dann über geglühter Pottasche getrocknet, stark eingeengt und die ausgeschiedene Kristallmasse zweimal aus Benzol umkristallisiert. Es werden 32 g Diisoamylhydrochinon gewonnen, farblose, derbe, glasglänzende, tetragonale Pyramiden vom Schmelzpunkt 185°, die in Soda und Alkalien auch beim Erwärmen kaum löslich sind. Man löst in 320 g Alkohol und kocht unter Zugabe von 96 g trocknem Eisenchlorid eine Stunde lang am Rückflußkühler. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen, die hellgelbe flockige Masse ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält geruchlose hellgelbe lange Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Sie sind mit Wasserdampf leicht flüchtig.

---

[1] v. Pechmann, B. 21, 1421 (1888).

[2] D.R.P. 81068; Chem. Fabr. E. Schering, B. 28, R. 666 (1895).

[3] E. Bamberger, B. 28, 246 (1895). [4] W. Königs u. C. Mai, B. 25, 2659 (1892).

### d) Darstellung von Chinonen aus p-Aminophenolen.

Die Bambergersche Auffassung der Oxydation von Arylaminen zu Chinonen nimmt ein p-Aminophenol als Zwischenprodukt an. Es ist also erklärlich, wenn sich solche Aminophenole auch direkt zu Chinonen oxydieren lassen. Das Verfahren ist meistens ein recht glattes. Die Darstellung des p-Aminophenols läßt sich nicht selten mit der Oxydation verbinden. So gewinnt man aus Phenol und salpetriger Säure das p-Nitrosophenol, reduziert dieses mit Zinnchlorür zu Aminophenol und oxydiert dann in bekannter Weise. Ähnlich leicht verwandelt man nach einer Vorschrift von Liebermann und Jlinsky[1]) das Thymol in Thymochinon:

OH, $C_3H_7$, $CH_3$ → OH, $C_3H_7$, $CH_3$, NO → OH, $C_3H_7$, $CH_3$, $NH_2$ → O, $C_3H_7$, $CH_3$, O

Thymol → p-Nitrosothymol → p-Amidothymol → Thymochinon

Natürlich kann man das p-Aminophenol auch zunächst durch Diazotierung usw. in Hydrochinon verwandeln (siehe S. 832 dieses Werkes bei O. Gerngroß) und dieses zu Chinon oxydieren.

**Darstellung von Thymochinon aus Thymol.** Zu einer Lösung von 25 g Natriumnitrit in 9 l Wasser wird zuerst eine Lösung von 75 g konzentrierter Schwefelsäure in 1 l Wasser und dann vorsichtig unter Umrühren die Lösung von 50 g Thymol und 35 g Ätzkali in 500 ccm Wasser zugefügt. Das nach einigen Stunden abfiltrierte und gewaschene Nitrosothymol wird noch feucht in seinem zirka zehnfachen Gewicht 10 %igen Ammoniaks gelöst, die braune Flüssigkeit vom Harz abfiltriert und in die Lösung behufs Überführung in Amidothymol ein Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei unter Entfärbung der Lösung das Amidothymol alsbald in Gestalt hübscher, fast farbloser Blättchen ausfällt. Man löst diese nach dem Filtrieren in etwa 300 ccm 3 %iger Schwefelsäure auf, verdünnt mit 1 l Wasser und setzt 500 ccm einer 10 %igen Lösung von Kaliumbichromat unter Umrühren hinzu. Das gelb und kristallinisch abgeschiedene Thymochinon wird nach 30 Minuten abfiltriert, auf Porzellan abgesaugt und behufs vollkommener Reinigung in seinem zehnfachen Gewicht Gewicht Eisessig gelöst. Dieser Lösung setzt man, wenn nötig, unter Abkühlung einige Gramm Chromsäure zu und fällt das nun reingelbe Chinon mit Wasser aus. Das Thymochinon läßt sich auch durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol reinigen. An reinem Chinon erhält man etwa 60 % vom angewandten Thymol.

### e) Darstellung von Chinonen aus Sulfosäuren.

Ähnlich wie $\alpha$-Oxyanthrachinon in der Kalischmelze Alizarin liefert, wie Phlorogluzin aus Resorzin beim Schmelzen mit Ätznatron, Oxyhydrochinon aus Hydrochinon entsteht, läßt sich nach A. Klages[2]) die 1,3-Xylol-2-sulfosäure (I) durch die Kalischmelze in Hydro-m-xylochinon (II) verwandeln, welches sich natürlich leicht in m-Xylochinon (III) überführen läßt.

I: $SO_3H$, $CH_3$, $CH_3$ ⟶ II: OH, $CH_3$, $CH_3$, OH ⟶ III: O, $CH_3$, $CH_3$, O

[1]) Liebermann und Jlinsky, B. 18, 3194 (1885).
[2]) A. Klages, B. 18, 1151 (1885).

In diesem Falle wird also in der Kalischmelze einmal die Sulfosäuregruppe eliminiert und durch Hydroxyl ersetzt, dann durch direkte Oxydation noch ein zweites Hydroxyl geschaffen.

Beim einfachsten Vertreter der Arylsulfosäuren, der Benzolsulfosäure, führt die Kalischmelze nicht zum Ziel, indem nur Phenol erzeugt wird. Dagegen sind die p-Phenolsulfosäuren durch direkte Oxydierbarkeit mit Braunstein und Schwefelsäure zu Chinonen ausgezeichnet. So gibt die p-Phenolsulfosäure das gewöhnliche Chinon[1]). Thymochinon erhält man auf demselben Wege noch rascher und bequemer, wenn auch in etwas schlechterer Ausbeute, als nach dem bereits mitgeteilten Verfahren mit Amidothymol (S. 933). Man stellt durch Mischen von Thymol mit Schwefelsäure zunächst p-Thymolsulfosäure her und oxydiert diese — man kann mit größeren Mengen arbeiten — mittels Braunstein und Schwefelsäure[2]). Nach ähnlichem Verfahren kann man auch aus Carvacrol in guter Ausbeute Thymochinon gewinnen[3]):

OH, $CH_3$, $C_3H_7$ → OH, $CH_3$, $C_3H_7$, $SO_3H$ → O, $CH_3$, $C_3H_7$, O

Carvacrol — Carvacrolsulfosäure — Thymochinon

**Darstellung von Thymochinon aus Carvacrol.** Durch Mischen von konzentrierter Schwefelsäure mit Carvacrol wird p-Carvacrolsulfosäure erzeugt, die Mischung nach Erkalten und vollendeter Reaktion in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumbichromatlösung, die dasselbe Volumen hat wie die Säurelösung, gemischt. Nach Vollendung der Oxydation wird das Thymochinon im Dampfstrom abdestilliert und in einer Menge von 68—70 % des angewandten Carvacrols erhalten.

Über die Oxydation von Aminophenolen und Diaminen zu Chinoniminen, Chinonchloriminen und Chinondiiminen sowie über Phenazoxonium- und Phenazthioniumverbindungen vgl. 2. Bd. S. 51ff.

### f) Synthese von Chinonen aus aliphatischen Diketonen nach v. Pechmann[4]).

Diese Synthese ist mehr von theoretischer Bedeutung als von praktischem Wert. Diketone der allgemeinen Formel $X \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot Y$ kondensieren sich unter der Einwirkung von Alkalilaugen so, daß zwei Molekeln zusammentreten und Chinone entstehen. Dieser für die Auffassung der Chinone als wirklicher Diketone wichtige Vorgang vollzieht sich z. B. beim Diacetyl in der Weise, daß zunächst ein Aldol entsteht:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot C(OH)CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

Diacetyl — 3-Methyl-3-heptanol-2,4,5-trion

---

[1]) Vgl. Schrader, B. 8, 760 (1875).

[2]) Heymann und Königs, B. 20, 2393 (1887).

[3]) A. Reychler, Bull. soc. chim. [3] 7, 34; B. 25, R. 209 (1892).

[4]) v. Pechmann, B. 21, 1417 (1888); v. Pechmann und Wedekind, B. 28, 1845 (1895).

Dieses Aldol geht weiterhin unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser in p-Xylochinon über:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C(OH)CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2COCOCH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \cdot C - CO - CH \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\;\; \| \\ \quad\;\; CH - CO - C - CH_3 \end{array} + 2H_2O$$

p-Xylochinon

Die Synthese ist ersichtlich auf solche Diketone beschränkt, die einer CO-Gruppe benachbart ein Methyl oder Methylen tragen. Die Ausbeuten sind zudem keine befriedigenden.

**Darstellung von Durochinon aus Acetylpropionyl.** Acetylpropionyl wird in Mengen von 5—10 g mit der 20 fachen Menge Wasser und etwas mehr Natronlauge versetzt als zur Entfärbung nötig ist, die sich rasch bräunende Flüssigkeit mit dem halben Volumen Benzol überschichtet und, nachdem der Kolben mit einem Kühler verbunden ist, unter stetem Schütteln 5—10 Minuten lang auf 70—80° erwärmt. Das stark gelb gefärbte, noch heiß abgehobene Benzol wird mit Chlorkalzium getrocknet, auf dem Wasserbade möglichst abdestilliert und der Rückstand in einem Schälchen mit Alkohol und etwas Wasser versetzt. Die ausgeschiedene bräunliche Kristallmasse wird abgesaugt und aus Methylalkohol kristallisiert. So erhält man goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 111—112°. Die Ausbeute beträgt ca. 10 % des Diketons.

### g) Synthese von Faworsky[1]).

Der v. Pechmannschen Synthese schließt sich ein von A. Faworsky gefundenes Verfahren an, das, vielleicht verallgemeinerungsfähig, zur Darstellung von Durochinon diente. Es beruht auf der Addition von unterchloriger Säure an Acetylenkohlenwasserstoffe. So wird aus Äthylmethylacetylen $\alpha$-Dichlormethylpropylketon erhalten:

$$C_2H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH_3 + 2ClOH = C_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 2H_2O$$

Das Dichlormethylpropylketon geht beim Kochen mit 10%iger Kalikarbonatlösung, wahrscheinlich unter Bildung von Acetylpropionyl als Zwischenprodukt, gemäß der v. Pechmannschen Kondensation von Diketonen (S. 934), in Durochinon über. (Vgl. 2. Bd. S. 669.)

### h) Synthese von Chinon aus Bernsteinsäure.

Diese praktisch bedeutungslose Synthese bedient sich des Bernsteinsäureesters (I), der bei der Einwirkung von Natrium, Sukzinylobernsteinsäureester oder Zyklohexandiondikarbonsäureester (II) bildet:

$$\text{I} \quad \begin{array}{c} CO - OC_2H_5 \\ \diagdown \\ C_2H_5OCO - CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 - COOC_2H_5 \\ \diagdown \\ COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \text{II} \quad \begin{array}{c} CO \\ \diagup \; \diagdown \\ C_2H_5OCO - CH \quad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad CH - COOC_2H_5 \\ \diagdown \; \diagup \\ CO \end{array} + 2C_2H_5OH$$

Dieser Ester geht unter dem Einflusse des Broms in Dioxyterephtalsäureester (III) über:

[1]) Faworsky, J. pr. Ch. 51, 538 (1895).

$$C_2H_5O \cdot CO - \underset{CH_2 - CO - CH - COOC_2H_5}{CH - CO - CH_2} \; (II) + Br_2 = C_2H_5O \cdot CO - \underset{CH = C(OH) - C \cdot COOC_2H_5}{C = C(OH) - CH} \; (III) + 2BrH$$

Der Dioxy-terephtalsäureester kann durch Abspaltung seiner Karboxylgruppen leicht in Hydrochinon, dieses durch Oxydation in Chinon übergeführt werden.

Kleine Mengen von Hydrochinon entstehen bekanntlich schon bei der Destillation bernsteinsaurer Salze.

### 3. Oxy-p-benzochinone.

Von den sechs theoretisch denkbaren Oxy-p-benzochinonen

(Formelbilder I–VI: p-Benzochinone mit HO– (I); HO–, –OH (II); HO–, –OH (III); –OH, –OH (IV); HO–, –OH, –OH (V); HO–, HO–, –OH, –OH (VI))

sind I und II nur in Form ihrer Äther, IV und V nicht bekannt.

(Theoretisch sind noch sieben Oxy- und Polyoxytoluchinone sowie sechs Oxy- und Dioxyxylochinone möglich.)

Bei der Darstellung der Oxychinone versagen nicht selten die zur Gewinnung der Stammkörper dienenden Methoden. Während z. B. das Oxyhydrochinon nach Barth und Schreder leicht bei der Kalischmelze des Hydrochinons entsteht, läßt es sich nicht weiter zu Oxychinon oxydieren, da es in wäßriger Lösung sehr empfindlich ist. Die in Betracht kommenden Methoden können daher nicht im allgemeinen, sondern nur im einzelnen angeführt werden.

Den Methyläther des noch unbekannten Oxychinons gewinnt man durch Oxydation von o-Anisidin mit Chromsäuregemisch[1]). Zur Erzielung einer Ausbeute muß aber das bekannte Nietzkische Verfahren etwas abgeändert werden:

1 Teil Anisidin wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und langsam in eine Lösung von 15 Teilen Schwefelsäure, 50 Teilen Wasser und 7 Teilen Kaliumbichromat eingetropft.

Nach Will[2]) ist diese Abänderung vielleicht auch bei der Oxydation des Anilins zu Chinon vorteilhaft. Beim Anisidin werden indessen nur 20% der angewandten Base an Methoxychinon gewonnen[3]). Bessere Ausbeute gibt das Verfahren von Bechhold[4]), das auf der Oxydation von p-Amidoresorzindimethyläther mit Chromsäuremischung bei 0° beruht. (Auf 1 Teil Base 3 Teile Natriumbichromat, 8 Teile Schwefelsäure und 100 Teile Wasser.) Das Verfahren

---

[1]) Vgl. Mühlhäuser, A. 207, 255 (1881).

[2]) Will, B. 21, 605 (1888); Will und Pukall, B. 20, 1130 (1887).

[3]) Will, B. 21, 605 (1888).

[4]) Bechhold, B. 22, 2381 (1889).

ist dem von Will und Pukall[1]) nachgebildet, die so mit fast quantitativer Ausbeute Diäthylamidoresorzin (I) zu Äthoxychinon oxydieren (II):

I: $NH_2$, $-OC_2H_5$, $OC_2H_5$ ⟶ II: O, $-OC_2H_5$, O

Zur Reinigung wird Methoxychinon besser sublimiert als aus Alkohol umkristallisiert.

### a) Darstellung von Oxy- und Dioxychinonen aus Amido-, Diamido- und Amido-oxy-chinonen.

Die einfachste Darstellung des p-Dioxychinons beruht auf der Spaltung des Tetramethyldiamidochinons, welches leicht aus Chinon und Dimethylamin gewonnen wird. Diese Spaltung verläuft unter dem Einfluß warmer, verdünnter Salzsäure, besser aber — quantitativ — mit siedender verdünnter Kalilauge[2]). Dianilidochinon läßt sich mit Kalilauge nicht in Dioxychinon verwandeln, gibt aber mit alkoholischer Schwefelsäure eine geringe Ausbeute[3]). Dagegen geht das Anilidooxychinon mit verdünnter Kalilauge in Dioxychinon über, allerdings erst bei mehrstündigem Erwärmen und in recht geringer Menge[4]). Ein anderes Verfahren geht von dem durch Typke[5]) entdeckten Diamidoresorzin aus, das zunächst oxydiert und dann mit Alkali gespalten wird[6]).

HO–, –OH, $NH_2$–, –$NH_2$ (Diamidoresorzin) ⟶ HO–, =O, NH=, –$NH_2$ ⟶ HO–, =O, O=, –OH (p-Dioxychinon)

Es ist zu beachten, daß beim Umkristallisieren des p-Dioxychinons aus Wasser, Alkohol oder Eisessig leicht Zersetzungen eintreten, wenn die Substanz zu stark verunreinigt ist.

Ähnlich wie das p-Dioxychinon läßt sich dessen Diäthyläther aus β-Diamidodiäthylhydrochinon, das man durch Nitrierung und Reduzierung von Diäthylhydrochinon erhält, mittels Eisenchlorid darstellen[7]):

$NO_2$, $C_2H_5O$–, –$OC_2H_5$, $NO_2$ (β-Dinitro-diäthyl-hydrochinon) ⟶ $NH_2$, $C_2H_5O$–, –$OC_2H_5$, $NH_2$ (β-Diamido-diäthyl-hydrochinon) ⟶ O, $C_2H_5O$–, –$OC_2H_5$, O (p-Dioxychinon-diäthyläther)

Ebenso gewinnt man den Dimethyläther[8]).

Dioxytoluchinon gewinnt man am besten aus Anilidooxytoluchinonanilid durch längeres Behandeln mit stark verdünnter

[1]) Will u. Pukall, B. 20, 1130 (1887). [2]) Kehrmann, B. 23, 907 u. 1264 (1890).
[3]) Kehrmann, B. 23, 904 (1890). [4]) Kehrmann, B. 23, 904 (1890).
[5]) Typke, B. 16, 551 (1883).
[6]) Nietzki und Schmidt, B. 21, 2374 (1888); siehe auch Kehrmann und Betsch, B. 30, 2097 (1897). [7]) Nietzki und Rechberg, B. 23, 1213 (1890).
[8]) Nietzki und Rechberg, B. 23, 1213 (1890).

wäßriger Kalilösung[1]). Zur Reinigung ist die Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern der Kristallisation vorzuziehen.

Sehr leicht spaltet sich das Bismethylamidothymochinon in alkoholischer Lösung mit Ätzkali oder Schwefelsäure[2]), um in das von Ladenburg entdeckte Dioxythymochinon überzugehen. Das Bismethylamidothymochinon erhält man leicht aus Thymochinon und konzentriertem alkoholischen Methylamin. Analog spaltet sich das Methylamidothymochinon in alkoholischer Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure und liefert ein Monoxythymochinon[3]).

## b) Synthese von Dioxychinonen nach Fichter.

Oxalester kondensiert sich unter dem Einflusse metallischen Natriums in ätherischer Lösung mit Fettsäureestern[4]). Entsprechend der Claisenschen Reaktion zwischen Isobuttersäureester und Natrium[5]) entsteht hierbei zunächst ein $\alpha,\beta$-Diketonsäureester[6]), z. B.:

$$\begin{array}{c} \underset{\text{Buttersäureester}}{CH_3-CH_2-CH_2-COOC_2H_5} \\ \underset{\text{Oxalsäureester}}{C_2H_5OOC-COOC_2H_5} \end{array} + \begin{array}{c} Na \\ Na \end{array} = \begin{array}{c} CH_3-CH_2-CH_2-CO \\ | \\ C_2H_5OOC-CO \end{array} + 2\,C_2H_5ONa$$

Dieser Diketonsäureester oxydiert sich, wie Fichter annimmt, weiter — vielleicht unter dem Einflusse des entstandenen Natriumäthylats — und erleidet Ringschluß zu einem Körper, der schließlich unter Verlust von Kohlendioxyd und Alkohol ein Tetrahydroderivat des p-Diäthyldioxychinons liefern soll:

$$\begin{array}{ccc} & C_2H_5 & \\ & | & \\ & CH_2 & \\ & / & \\ & CO & CO\cdot COOC_2H_5 \\ & | & | \\ C_2H_5OOC\cdot & CO & CO \\ & & / \\ & & CH_2 \\ & & | \\ & & C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & C_2H_5 & \\ & | & \\ & CH & \\ & / \quad \backslash & \\ CO & & C(OH)\cdot COOC_2H_5 \\ | & I & | \\ C_2H_5OOC\cdot C(OH) & & CO \\ & \backslash \quad / & \\ & CH & \\ & | & \\ & C_2H_5 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & C_2H_5 & \\ & | & \\ & CH & \\ & / \quad \backslash & \\ CO & & CH(OH) \\ | & II & | \\ CH(OH) & & CO \\ & \backslash \quad / & \\ & CH & \\ & | & \\ & C_2H_5 & \end{array} + 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5OH$$

In welcher Weise aus diesem hypothetischen Tetrahydroderivat das Dioxychinon entsteht, ist noch nicht aufgeklärt. Nach Fichter bildet es sich vielleicht durch Oxydation seitens des Luftsauerstoffs[7]).

Gewonnen wurden so aus dem Oxalester mit Propionsäureester das p-Dimethyldioxychinon, mit Buttersäureester p-Diäthyldioxychinon, mit Isovaleriansäureester p-Diisopropyldioxychinon, mit n-Kapronsäureester p-Di-n-butyldioxy-

---

[1]) Zincke und v. Hagen, B. 16, 1562 (1883).

[2]) Zincke, B. 14, 95 (1881). [3]) Zincke, B. 14, 97 (1881).

[4]) Fichter und Willmann, B. 37, 2385 (1904); Fichter und Weiß, Jetzer, Kappeler, Glaser, A. 361, 363 (1908); vgl. a. Arnold, Dissertation, Würzburg (1888), S. 8.

[5]) Claisen, A. 297, 96 (1897). [6]) Fichter, A. 361, 367 (1908).

[7]) Fichter, A. 361, 367 (1908). — Ein Produkt der Konstitution I scheint übrigens, da es zweimal den Komplex eines $\alpha$-Oxy-$\beta$-Ketonkarbonsäureesters enthält, geeignet, nach der Verseifung direkt, ohne Oxydation, unter Abspaltung von zwei Molekeln Ameisensäure in Dialkyldioxychinon überzugehen. Houben.

chinon, mit Phenylessigester p-Diphenyldioxychinon und mit Hydrozimtsäureester p-Dibenzyldioxychinon.

Mit Essigester gelingt die Kondensation nicht. Innerhalb der Reihe der Fettsäureester scheint die Synthese immer besser zu verlaufen, je länger die Kette des Fettsäureesters wird. Doch halten sich die Ausbeuten auf niedrigem Niveau. Sie werden stark davon beeinflußt, ob Methyl- oder Äthylester angewandt werden. So gibt z. B. Oxalsäureäthylester und Isovaleriansäuremethylester fast dreifach so hohe Ausbeute wie Oxalsäuremethylester und Isovaleriansäureäthylester.

Den Dimethyläther des m-Dioxychinons (II) kann man nach A. W. Hofmann[1]) aus Propylpyrogallussäuredimethyläther (I) durch kochende Salpetersäure gewinnen:

I: OH, $CH_3O$—, —$OCH_3$, $C_3H_7$ ⟶ II: O, $CH_3O$—, —$OCH_3$, O

Ebenso entsteht er aus Trimethylpyrogallol und Salpetersäure[2]) sowie aus Phlorogluzintrimethyläther[3]):

$OCH_3$, —$OCH_3$, —$OCH_3$ ⟶ $OCH_3$, =O, O=, —$OCH_3$ ⟵ $OCH_3$, $C_3HO$—, —$OCH_3$

Über Dioxyxylochinon siehe Kehrmann[4]).

Zu dem einzigen theoretisch denkbaren Trioxychinon ist bis jetzt kein Weg gefunden worden. Das Tetroxychinon entsteht bei der Oxydation des Hexaoxybenzols durch Luftsauerstoff in Sodalösung[5]). Nach Maquenne[6]) liefert der Inosit bei der Behandlung mit Salpetersäure Tetroxychinon neben Dioxychinon. Das Tetroxychinon hat den Charakter einer starken zweibasischen Säure und treibt Essigsäure aus ihren Salzen aus.

## 4. Halogen-p-chinone.

Alle denkbaren Chlorsubstitutionsprodukte des Chinons, nämlich

Mono- · α-Di- p-Di- · β-Di- m-Di- · γ-Di- o-Di- · Tri- · Tetra- chlorchinon

sind darstellbar.

1. Mit Ausnahme des β- und γ-Dichlorchinons lassen sich die übrigen leicht in der Weise gewinnen, daß man Chinon in nicht zu verdünnter Chloroformlösung mit Chlor-

[1]) A. W. Hofmann, B. 11, 332 (1878). [2]) W. Will, B. 21, 608 (1888).
[3]) Ciamician u. Silber, B. 26, 784 (1893). [4]) Kehrmann, B. 23, 907 (1891).
[5]) Lach, A. 124, 28 (1862); Nietzki und Benckiser, B. 18, 507, 1836 (1885).
[6]) Maquenne, C. r. 104, 297 (1887); s. a. Maquenne, C. r. 104, 1719 (1887).

wasserstoff behandelt, das so entstehende Chlorhydrochinon mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydiert und abermals in derselben Weise Chlorwasserstoff darauf einwirken läßt usf.[1]):

Das nach diesem Verfahren entstehende Dichlorchinon[2]) ist p-Dichlorchinon (α-Di-chlorchinon), denn es wird auch bei der Oxydation von p-Dichloranilin gewonnen[3]). Zur Darstellung eignet sich indessen nach Hantzsch und Schniter[4]) die erstangeführte Methode entschieden besser. Man reinigt dabei das Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an Chlorchinon nicht besonders, sondern suspendiert es einfach in verdünnter Schwefelsäure und oxydiert vorsichtig mit Kaliumbichromat.

2. Monochlorchinon entsteht nach Laubenheimer[5]) auch beim Kochen von 4-Chlor-1,2-Dinitrobenzol mit Natronlauge und nach Kollrepp[6]) aus o-Chlor-p-amidophenol, wenn man dessen schwach angesäuertes Sulfat mit Kaliumbichromat oxydiert. Analog erhält man aus o,o-Dichlor-p-amidophenol das m-Dichlorchinon[7]).

Das letztgenannte entsteht nach Faust[8]) in schlechter Ausbeute durch Oxydation von 2,4,6-Trichlorphenol mit roter rauchender Salpetersäure. Nimmt man aber die Oxydation nach Weselsky[9]) mit salpetriger Säure vor, so wird die Ausbeute ausgezeichnet und eine fast theoretische. Recht gut läßt sich die Oxydation auch mit Chromsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur ausführen[10]). Ein anderer Weg geht vom m-Dichlor-p-phenylendiamin aus, das mit Chromat und Schwefelsäure oxydiert wird[11]). Vorteilhafter ist indessen das erste Verfahren.

3. Das γ- oder o-Dichlorchinon entsteht nach Peratoner und Genco[12]) durch Einwirkung von Sulfurylchlorid bei 0° auf ätherisches Hydrochinon. Dabei wirkt das Sulfurylchlorid zunächst wie $SO_2 + Cl_2$ und oxydiert das Hydrochinon zu Chinon. Das Chinon addiert

[1]) Vgl. Levy und Schultz, A. 210, 133 (1881); B. 15, R. 372 (1882).
[2]) Vgl. Staedeler, A. 69, 300 (1849).
[3]) Levy und Schultz, A. 210, 133 (1881); B. 15, R. 372 (1882).
[4]) Hantzsch und Schniter, B. 20, 2279 (1887).
[5]) Laubenheimer, B. 9, 770 (1876). [6]) Kollrepp, A. 234, 1 (1886).
[7]) Kollrepp, A. 234, 1 (1886). [8]) Faust, A. 149, 153 (1869).
[9]) Weselsky, B. 3, 646 (1870).
[10]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. Ch. 40, 480 (1889); B. 23, R. 152 (1890).
[11]) S. Levy, B. 16, 1446 (1883).
[12]) Peratoner und Genco, G. 24, 2, 375 (1894); B. 28, R. 72 (1895).

Chlor und bildet (neben Tetrachlorid) Chinondichlorid, welches durch die schweflige Säure umgewandelt wird in das isomere o- oder $\gamma$-Dichlorhydrochinon. Dieses endlich geht durch Oxydation in p-Dichlorchinon über:

Hydrochinon $\xrightarrow{Cl_2}$ Chinon $\xrightarrow{Cl_2}$ Chinondichlorid $\xrightarrow{\text{Umlag.}}$ Dichlorhydrochinon $\xrightarrow{O}$ Dichlorchinon

*Die höher gechlorten Hydrochinone gehen besonders leicht mit salpetriger Säure in Chinone über.*

4. *Das Tetrachlorchinon oder Chloranil entsteht* außer in der oben zuerst angegebenen Weise noch *aus verschiedenen andern Verbindungen wie Phenol, Anilin, Isatin, Salizylsäure* usw. durch Oxydation. (Siehe 2. Bd. S. 49.) *Auch bildet es sich bei Einwirkung eines großen Überschusses von Sulfurylchlorid auf ätherisches Hydrochinon*[1]). In kleineren Mengen gewinnt man es *am bequemsten durch Oxydation von Phenylendiaminchlorhydrat mit Kaliumchlorat und Salzsäure.* Das hieraus entstehende rohe Chloranil enthält Trichlorchinon, wird aber einheitliches Tetrachlorchinon, wenn man es mit Salzsäure erwärmt und das gebildete Tetrachlorhydrochinon mit Kaliumbichromat oxydiert[2]). *Trichlorphenol läßt sich mit Chromsäuregemisch zu Chloranil oxydieren.* Ein Teil des (2,4,6-)Trichlorphenols dient dabei offenbar zur Chlorierung des andern. Das bereits erwähnte (2. Bd. S. 50) Verfahren von O. N. *Witt* und S. *Toeche-Mittler*[3]) *geht von dem technisch in großem Maßstabe bereiteten und also leicht zugänglichen Nitranilin aus.* Man verwandelt es zunächst in Dichlornitranilin und reduziert dieses alsdann zu Dichlorphenylendiamin, das nun mit Chlorat und Salzsäure in Chloranil verwandelt wird:

p-Nitranilin ⟶ Dichlornitranilin ⟶ Dichlor-phenylendiamin ⟶ Chloranil

**Darstellung von 2,6-Dichlor-4-nitroanilin.** Zu einer etwa 50° warmen Auflösung von 28 g p-Nitranilin in 250 ccm konzentrierter Salzsäure wird die lauwarme Lösung von 16,4 g Kaliumchlorat allmählich hinzugefügt, dann mit viel Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 36 g = 87 % der Theorie. Einmalige Kristallisation aus Eisessig oder einem Gemisch von Alkohol und Eissigsäure genügt zur Gewinnung eines reinen Präparats vom Schmelzpunkt 185—187°. (Das völlig reine schmilzt bei 188°.)

**Darstellung von Chloranil aus 2,6-Dichlor-4-nitroanilin.** 12 g Dichlornitranilin werden mit 13 g Zinngranalien und 300 ccm konzentrierter Salzsäure reduziert, die kochendheiße Lösung allmählich mit 10 g kristallisiertem Kaliumchlorat versetzt, nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert. Ausbeute bis zu 90 % der theoretischen an rohem Chloranil, das durch einmalige Kristallisation aus Toluol fast analysenrein wird.

---

[1]) *Peratoner* und *Genco*, G. 24, 2, 375 (1894).
[2]) *Graebe*, A. 263, 16 (1891); B. 24, R. 390 (1891).
[3]) O. N. *Witt* und S. *Toeche-Mittler*, B. 36, 4390 (1903).

*Die bromierten Chinone* lassen sich zum Teil auf ähnliche Weise gewinnen wie die chlorierten. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Chinon entsteht neben Bromhydrochinon auch Dibromhydrochinon. Die Darstellung des Bromchinons ist also keine so glatte wie die des Chlorchinons. 2,6-Dibromchinon entsteht beim Erwärmen von Tribromphenolbrom mit Bleiacetat und Eisessig auf 60—70°[1]. Das Tribromchinon gewinnt man am besten durch Behandlung von Hydrochinon mit drei Mol. Brom und nachfolgende Oxydation mittels Eisenchlorid[2].

**Darstellung von Bromanil**[3]**.** Eine Lösung von 10 g p-Phenylendiamin in 40 ccm Eisessig wird zu 40 ccm Brom unter Kühlung allmählich zugesetzt, das Ganze durchgerührt, über Nacht stehen gelassen, dann auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser versetzt und filtriert. Das dunkle Produkt wird getrocknet und dann zweimal mit 40 ccm Salpetersäure erwärmt und eingedampft. Der dabei verbliebene gelbe Rückstand liefert aus Toluol umkristallisiert 27—28 g Bromanil. (Schmelzpunkt 295—300°; ganz rein: 300°.)

*Zu den gemischten Chlorbromchinonen* gelangt man auf ähnlichen Wegen. So erhält man p-Chlorbromchinon aus Chlorchinon und Bromwasserstoff mit nachfolgender Oxydation des Chlorbromhydrochinons mittels Eisenchlorid[4]. Auch kann es durch direkte Oxydation des p-Chlorbromanilins mit Mangansuperoxyd und heißer verdünnter Schwefelsäure erhalten werden[5].

m-Dichlor-m-Dibromchinon erhält man durch Bromieren von m-Dichlorchinon (I)[6]. Dasselbe Derivat entsteht aber auch beim Bromieren von p-Dichlorchinon in *heißem* Eisessig, indem eine Umlagerung stattfindet:

I (O, Cl, Cl, O) $\xrightarrow{Br_2}$ II (O, Cl, Cl, Br, Br, O)

Die Umlagerung tritt erst in der Wärme ein[7].

*p-Dichlorbromchinon* entsteht aus p-Dichlorchinon beim Bromieren in der Kälte, m-Dichlorbromchinon aus m-Dichlorchinon und Brom[8].

*Fluor- und ebenso Jodchinon* suchten S. Levy und G. Schultz[9] über die entsprechenden Hydrochinone vergeblich darzustellen. Auch aus Chinon und Jod mit Jodsäure oder Jod und Quecksilberoxyd erhielten sie das Jodchinon nicht.

Ein *Dijodchinon* läßt sich nach R. Seifert[10] durch Reduktion von Dijod-p-nitrophenol zur Amidoverbindung und Oxydation dieser mit Chrom- und Schwefelsäure gewinnen, ein 2,6-Dijodchinon durch Oxydation von 2,6-Dijod-p-Phenylendiamin mit Chromsäure in der Kälte[11].

---

[1]) Thiele und Eichwede, B. 33, 673 (1900).

[2]) E. Sarauw, A. 209, 93 (1881); B. 14, R. 2584 (1881); vgl. Kehrmann, B. 21 3317 (1888).

[3]) Graebe und Weltner, A. 263, 31 (1891).

[4]) H. Schultz, B. 15, 656 (1882).

[5]) Clark, Am. Ch. J. 14, 553 (1892).

[6]) Siehe Hantzsch und Schniter, B. 20, 2280 (1887); A. Ling, J. Chem. Soc 1892, I, 558; B. 25, R. 677 (1892).

[7]) A. Ling, J. Chem. Soc. 1892, I, 558; B. 25, R. 678 (1892).

[8]) A. Ling, J. Chem. Soc. 1892, I, 558; B. 25, R. 677 (1892).

[9]) S. Levy und G. Schultz, A. 210, 133 (1881); B. 15, R. 372 (1882).

[10]) R. Seifert, J. pr. Ch. 28, 437 (1883).

[11]) Willgerodt und Arnold, B. 34, 3351 (1901).

### 5. Halogen-toluchinone, -xylochinone und -thymochinone.

Ein Chlortoluchinon entsteht nach Claus und Schweitzer[1]) in reichlicher Ausbeute, wenn man Dichlor-o-Kresol mit verdünntem Chromsäuregemisch unter Verwendung überschüssiger Schwefelsäure solange erwärmt, bis die Flüssigkeit rein grün geworden ist. Seine Konstitution ist noch nicht erkannt.

Über Chlor-, Polychlor- und Brom-toluchinon vergleiche man K. Schniter[2]).

m-Kresol liefert bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure nach den Angaben von Soudworth[3]) ein Dichlortoluchinon. Ein zweites Dichlortoluchinon entsteht aus dem entsprechenden Hydrochinon[4]).

Trichlortoluchinon ist sowohl aus o- und m-Kresol durch Behandlung mit Kalichlorat und Salzsäure[5]), wie aus Dichlor-o-Kresol durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig darstellbar[6]). Bei diesem letzten Verfahren wird ein Teil des Dichlorkresols zur Bildung des Trichlorprodukts zerstört.

Bromtoluchinon wird aus Bromtoluhydrochinon mittels Eisenchlorids gewonnen.

Di- und Tribromtoluchinon erhielten Canzoneri und Spica[7]) durch direkte Bromierung von Toluchinon in Gegenwart von Wasser.

Über m-Jodtoluchinon und Dijodtoluchinon siehe Kehrmann[8]).

Lagert man an Chlortoluchinon Bromwasserstoff an und an Bromtoluchinon Chlorwasserstoff, so erhält man bei der Oxydation zwei isomere Chlorbromtoluchinone[9]).

Nach ähnlichen Methoden bilden sich die halogenierten Xylochinone, so aus 4-Chlor-2,5-diamido-1,3-xylol mit Eisenchlorid leicht das 4-Chlor-m-xylochinon[10]):

NH$_2$ / CH$_3$ – C$_6$H(NH$_2$)(CH$_3$)(Cl) – CH$_3$, – Cl / NH$_2$ ⟶ O / CH$_3$ – C$_6$(=O)(CH$_3$)(Cl)(=O) – CH$_3$, – Cl / O

Von den höheren Halogenchinonen ist die Bildungsweise des Dichlorthymochinons zu erwähnen, welches aus Nitrosothymol (Thymochinonoxim) mit rauchender Salzsäure entsteht[11]).

Ein Bromthymochinon erhielten Mazzara und Discalzo[12]) durch Oxydation von o-Brom-p-Amidothymol mit salpetriger Säure (nach Kehrmann[13]) gelingt die Oxydation auch mit Eisenchlorid), Schniter[14]) durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Thymochinon und Oxydation mit Eisenchlorid. Bromiert man Thymol in Eisessig und oxydiert mit Chromsäure, so

[1]) Claus und Schweitzer, B. 19, 928 (1886).
[2]) K. Schniter, B. 20, 2286ff. (1887). [3]) Soudworth, A. 168, 270 (1873).
[4]) Soudworth, A. 168, 270 (1873). [5]) Soudworth, A. 168, 270 (1873).
[6]) Claus und Riemann, B. 16, 1602 (1883).
[7]) Canzoneri und Spica, G. 12, 530 (1882).
[8]) Kehrmann, J. pr. Ch. 39, 392 (1889); B. 22, R. 484 (1889).
[9]) Schniter, B. 20, 2287 (1887). [10]) A. Klages, B. 29, 314 (1896).
[11]) Sutkowski, B. 19, 2314 (1886); vgl. Andresen, J. pr. Ch. [2] 23, 169 (1881).
[12]) Mazzara u. Discalzo, G. 16, 197 (1886). [13]) Kehrmann, B. 22, 3263 (1889).
[14]) K. Schniter, B. 20, 1318 (1887).

erhält man ebenfalls ein Bromthymochinon [1]), dieselbe Verbindung endlich auch aus o-Bromthymol-p-sulfosäure mittels Chromsäure. Sie hat folgende Konstitution:

O; $C_3H_7$ —; — $CH_3$; — Br; O

Ein isomeres Bromthymochinon entsteht durch Oxydation von o-Bromkarvakrol-p-sulfosäure sowie von o-Brom-p-amidokarvakrol [2]):

OH; Br —; — $CH_3$; $C_3H_7$ —; $SO_3H$ ⟶ O; Br —; — $CH_3$; $C_3H_7$ —; O ⟵ OH; Br —; — $CH_3$; $C_3H_7$ —; $NH_2$

Glatt sind auch zwei Jodthymochinone (II und IV) zu gewinnen, eines durch Oxydation von o-Jodthymol-p-sulfosäure (I) mit Chromsäure und ein isomeres aus der durch Jodierung der Karvakrol-p-sulfosäure glatt erhältlichen Jodsulfosäure (III) in quantitativer Ausbeute [3]):

OH; J —; — $C_3H_7$; $CH_3$ —; I; $SO_3H$ ⟶ O; J —; — $C_3H_7$; $CH_3$ —; II; O ; OH; J —; — $CH_3$; $C_3H_7$ —; III; $SO_3H$ ⟶ O; J —; — $CH_3$; $C_3H_7$ —; IV; O

Oxydation von p-Diamidochlorpseudokumol mit Eisenchlorid liefert das Chlorpseudokumochinon [4]).

## 6. Halogenoxy-p-benzochinone.

Wie das Dianilidochinon (S. 948), so ist auch das Chlordianilidochinon leicht zu spalten. Erhitzt man es mit der zehnfachen Menge eines Gemisches von einem Teil englischer Schwefelsäure mit drei Teilen Alkohol auf dem Wasserbade [5]), so erhält man das Chlor-p-dioxychinon.

m-Dichlorchinon liefert mit alkoholischem Kali in einigen Stunden Chlor-p-dioxychinon in 5—6prozentiger Ausbeute. Vier- bis fünfmal bessere erhält man aus alkokolischem m-Dichlorchinon mit konzentriertem Ammoniak, indem man das zunächst entstehende Chlordioxychinondiimid mit konzentrierter Kalilauge erwärmt [6]):

O; Cl —; — Cl; O —konz. $NH_4OH$⟶ NH; Cl —; — OH; HO —; NH —KOH⟶ O; Cl —; — OH; HO —; O

---

[1]) Kehrmann, B. 22, 3263 (1889). [2]) Kehrmann, B. 22, 3268 (1889).
[3]) Kehrmann, J. pr. Ch. 39, 392 (1889); B. 22, R. 484 und 3263 (1889).
[4]) Nietzki und Schneider, B. 27, 1428 (1894).
[5]) Kehrmann, B. 23, 906 (1890).
[6]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. Ch. 40, 480 (1889); B. 23, R. 152 (1890).

Ein anderer Weg geht vom Dinitroresorzin aus[1]). Man chloriert es in Eisessig, reduziert mit Zinnchlorür in der Kälte und oxydiert das so entstandene Chloramidoresorzin, ohne es zu isolieren, mit Eisenchlorid oder die ammoniakalische Lösung mit Luft zu Chloramidooxychinonimid, das durch kurzes Kochen der alkalischen, nicht aber der sauren Lösung in Chlor-p-dioxychinon übergeführt wird.

p-Dichlor-p-dioxychinon, die sogenannte Chloranilsäure,

O
Cl — — OH
HO — — Cl
O

entsteht sowohl aus Tri- wie aus Tetra-chlorchinon beim Behandeln mit Natronlauge und Fällen der heißen Lösung mit Salzsäure. Man kann also vom rohen Chloranil ausgehen[2]). Ebenso stellt man aus Bromanil die Bromanilsäure dar[3]).

Bromchlor-p-dioxychinon und Jodchlor-p-dioxychinon erhält man nach Kehrmann und Tiesler[4]) aus dem Monochlor-p-dioxychinon mit Brom oder Jod, da das zum Chloratom paraständige Wasserstoffatom leicht substituiert wird.

Läßt man auf Chloranil Kaliumäthylat oder -methylat einwirken, so entstehen zwei isomere Diäthoxy- bez. Dimethoxy-dichlorchinone, ein $\alpha$- und ein $\beta$-Derivat[5]). Je niedriger die Temperatur und je verdünnter das Alkoholat ist, um so mehr $\beta$-Verbindung bildet sich. Das $\alpha$-Derivat entsteht auch aus Silberchloranilat und Jodäthyl[6]).

Auch ein Trichloroxychinon läßt sich aus Chloranil und Alkali darstellen[7]). Zincke und Schaum[8]) gewinnen es unter anderm auch aus Trichlor-p-methoxy-ortho-chinon durch Mineralsäuren.

## 7. Nitro- und Nitrooxychinone.

Das durch seine Nichtflüchtigkeit im Dampfstrom ausgezeichnete Nitrochinon entsteht bei der Oxydation eines Nitroamidophenols[9]), das sich aus m-Nitrodiazobenzolimid durch Erwärmen mit Schwefelsäure bereiten läßt.

**Darstellung von Nitrobenzochinon.** 5 g Nitroamidophenol ($NH_2 : NO_2 : OH = 1:3:4$) werden in $2^1/_2$ l Wasser gelöst und bis zum Verschwinden der roten Farbe mit Schwefelsäure versetzt. Hierauf gibt man eine Lösung von 2,5 g Kaliumbichromat zu und sorgt dafür, daß die Temperatur 20—25° nicht überschreitet. Nach kurzer Zeit füllt sich die Flüssigkeit mit gelben schillernden Kristallen, welche möglichst rasch abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Wendet man vollständig reines Nitroamidophenol an und verarbeitet nur kleine Mengen (0,5—1 g) auf einmal, so ist die Verbindung direkt rein. Andernfalls ist eine Reinigung durch Umkristallisieren nur unter großem Substanzverlust — infolge partieller Zersetzung beim Erwärmen — möglich.

---

1) Kehrmann, J. pr. Ch. 40, 494 (1889); B. 23, R. 152 (1890).
2) Graebe, A. 263, 16 (1891); B. 24, R. 391 (1891).
3) Graebe und Weltner, A. 263, 31 (1891); B. 24, R. 391 (1891).
4) Kehrmann und Tiesler, J. pr. Ch. 40, 480 (1889); B. 23, R. 152 (1890).
5) Kehrmann, J. pr. Ch. 40, 365 (1889); B. 23, R. 109 (1890); s. a. J. pr. Ch. 39, 318 (1889).
6) Stenhouse, A. Suppl. 8, 14 (1873).
7) Kehrmann, J. pr. Ch. 39, 318 (1889).
8) Zincke u. Schaum, B. 27, 556 (1894).
9) P. Friedlaender, B. 28, 1386 (1895).

Ein Nitrodioxychinon der Formel

$$\text{HO}-C_6(=O)_2(-NO_2)(-OH)$$

entsteht beim Erwärmen von Nitrodiimidohydrochinon, das beim Nitrieren von Diamido- sowie Diimidohydrochinon gebildet wird, mit verdünnter Kalilauge[1]. Auch aus symmetrischem Diamidoresorzin kann es durch Nitrierung und Behandlung des Produkts mit Kalilauge gewonnen werden[2]. Die Verbindung ist eine starke Säure und kann mit verdünnten Mineralsäuren aus ihren Alkalisalzen nicht freigemacht werden.

Am bequemsten ist das p-Dinitro-p-dioxychinon, die sogenannte Nitranilsäure von Nietzki, zugänglich. Man gewinnt sie am besten aus Chloranil mit Natriumnitrit[3].

**Darstellung von nitranilsaurem Natrium.** Eine heiß gesättigte Lösung von 4 g Chloranil in Aceton wird allmählich unter Umschütteln zu einer auf 80—90° erwärmten konzentrierten wäßrigen Lösung von 10 g Natriumnitrit gegeben. Es entsteht zunächst dunkelrotbraune Färbung. Dann fällt sehr bald ein schweres gelbes kristallinisches Pulver. Es wird abfiltriert, der Rest aus dem Filtrat durch Natronlauge gefällt und aus heißem Wasser Umkristallisiert. Das Salz wird durch Säuren nicht zerlegt.

Auch durch Nitrieren des p-Dioxychinons[4] und Diacetylhydrochinons sowie von Dinitrobenzkatechin[5] mit Salpeterschwefelsäure wird Nitranilsäure erhalten. Bei diesem letzten Verfahren entstehen intermediär anscheinend Tetranitroverbindungen, die dann zwei Nitrogruppen gegen Hydroxyle austauschen.

## 8. Amido-benzochinone und Amidooxy-benzochinone.

1. Das Amidobenzochinon ist nicht bekannt, wohl aber das Acetaminochinon (II), das sich aus Diacetaminophenol (I) mit Chrom- und Schwefelsäure darstellen läßt[6].

$$\text{OH}-C_6H_3(\text{I})(-\text{NHCOCH}_3)-\text{NHCOCH}_3 \longrightarrow \text{O}=C_6H_3(\text{II})(-\text{NHCOCH}_3)=\text{O}$$

Das p-Diamidochinon entsteht aus p-Nitrodiazobenzolimid auf folgendem Wege: Das p-Nitrodiazobenzolimid (I) wird mit einem Gemisch von 2 Volumen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Volum Wasser gelinde bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt[7] und so in Nitroaminophenol (II) verwandelt, dieses zu Oxy-p-phenylendiamin (III) reduziert. Dessen Diacetylderivat (IV) geht durch Chromsäure in Eisessig ziemlich glatt in Diacetamino-

[1]) Nietzki und Fr. Schmidt, B. 22, 1659 (1889).
[2]) Nietzki und Fr. Schmidt, B. 22, 1659 (1889).
[3]) Nef, B. 20, 2028 (1887).
[4]) Nietzki und Schmidt, B. 22, 2375 (1889).
[5]) Nietzki und Moll, B. 26, 2183 (1893).
[6]) Kehrmann und Bahatrian, B. 31, 2399 (1898).
[7]) Kehrmann und Betsch, B. 30, 2097 (1897).

chinon (V) über, welches durch Verseifen mit Schwefelsäure 1,4-Diaminochinon (VI) liefert [1]).

$NO_2$—(I)—N<(N≡N) ⟶ $NO_2$—(II)(—$NH_2$, —OH) ⟶ $NH_2$—(III)(—$NH_2$, —OH)

⟶ Ac·NH—(IV)(—NH·Ac, —OH) ⟶ O=, Ac·NH—(V)(—NH·Ac, =O) ⟶ O=, $NH_2$—(VI)(—$NH_2$, =O)

In Form eines Diacetylderivats (IV) wird das m-Diamidochinon durch Reduktion der Pikrinsäure (I) zu Triamidophenol (II) Acetylierung und Oxydation des entstandenen Triacetylproduktes (III) gewonnen [2]):

OH, $NO_2$—(I)—$NO_2$, $NO_2$ ⟶ OH, $NH_2$—(II)—$NH_2$, $NH_2$ ⟶ OH, Ac·NH—(III)—NH·Ac, NH·Ac ⟶ O, Ac·NH—(IV)—NH·Ac, O

Ein anderes Verfahren geht vom Diacetylhydrochinon (I) aus, das durch Nitrieren in Dinitrodiacetylhydrochinon (II) verwandelt werden kann. Durch Reduktion mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure in der Wärme (wobei die Acetylgruppen abgespalten werden) erhält man Diamidohydrochinon (III), daraus durch Acetylierung Tetracetyldiamidohydrochinon (IV), das mit Alkalien beim Einblasen von Luft in reichlicher Menge ebenfalls in m-Diacetaminochinon übergeht (V) [3]):

O CO $CH_3$, (I), O CO $CH_3$ ⟶ O CO $CH_3$, $NO_2$—(II)—$NO_2$, O CO $CH_3$ ⟶ OH, $NH_2$—(III)—$NH_2$, OH

⟶ O·Ac, Ac·NH—(IV)—NH·Ac, O·Ac ⟶ O, Ac·NH—(V)—NH·Ac, O

Ein Phenyl-p-diamidochinon wurde aus Anilinoacetaminochinon gewonnen [4]), das aus dem schon erwähnten Acetaminochinon mit alkoholischem Anilin entsteht. Das Anilinoacetaminochinon geht bei der Reduktion unter Abspaltung des Acetyls in Phenyldiaminohydrochinon über, das beim Schütteln mit ammoniakalischer Flüssigkeit und Luft Phenyldiaminochinon ergibt.

2. Außer den angeführten Methoden gibt es andere, die auf direkter Einführung von Amido- oder substituierten Amidogruppen beruhen. Die Methode verdankt ihre Bedeutung der Eigenschaft der Chinone, wie andere Verbindungen so auch Amine leicht zu addieren. Mit Hilfe der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen ist der Anlagerungsprozeß wohl so zu interpretieren, daß die

[1]) Kehrmann und Betsch, B. 30, 2097 (1897).
[2]) Bamberger, B. 16, 2402 (1883).
[3]) Nietzki, B. 2, 470 (1869); Nietzki und Preusser, B. 19, 2248 (1886); 20, 797 (1887). [4]) Kehrmann und Bahatrian, B. 31, 2400 (1898).

beiden konjugierten Systeme des Chinons (C:O und C:C-Doppelbindung) je eine Molekel des Amins (das heißt dessen Teilstücke) an ihre Endpunkte anlagern[1]:

O; H, H; H, H; O $\xrightarrow{2\,RNH_2}$ OH; H, H; RNH —, — NHR; H, H; OH $\xrightarrow{2\,Chinon}$ O; RNH —, — NHR; O + 2 Hydrochinon

Das im Momente des Entstehens dieses Anlagerungsproduktes noch unveränderte Chinon oxydiert es alsdann zu Diamidochinon und geht dabei selbst in Hydrochinon über. Entsprechend der von A. W. Hofmann[2]) herrührenden Gesamtgleichung bildet sich also bei der Einwirkung des Amins auf drei Molekeln Chinon eine Molekel Diaminochinon neben zwei Molekeln Hydrochinon.

Ammoniak selbst ist nur in einzelnen Fällen verwandt worden, und zwar in solchen, wo ein Austausch von Halogen gegen den Aminorest möglich ist. So erhält man leicht ein p-Dichlordiamidochinon der Formel

O; Cl —, — $NH_2$; $NH_2$ —, — Cl; O

durch Behandlung von Chloranil mit alkoholischem Ammoniak[3]). Analog entsteht aus Chloranil und Anilin Dichlordianilidochinon[4]). Wäßriges Ammoniak erzeugt in ähnlicher Weise aus Chloranil Chloranilaminsäure[5]).

Bei den halogenfreien Chinonen ist dagegen wie erwähnt die Addition der Amine als von einem Oxydationsprozeß gefolgt anzusehen. Diese Oxydation kann gegebenenfalls außer durch überschüssiges Chinon auch durch den Luftsauerstoff bewirkt werden. So bildet sich nach Mylius[6]) Tetramethyldiamidochinon aus Chinon und 10 %iger alkoholischer Dimethylaminlösung bei Luftzutritt, und man erhält dieselbe Verbindung, wenn man statt vom Chinon vom Hydrochinon ausgeht.

Das charakteristischste, zugleich das am längsten bekannte Amidochinon ist das Dianilidochinon (II) A. W. Hofmanns[7]), das aus Chinon und Anilin in glatter Reaktion[8]), nach Nietzki und Fr. Schmidt[9]) auch aus p-Dioxychinon (I) und Anilin entsteht:

O; HO —, I, — OH; O $\xrightarrow{2\,C_6H_5NH_2}$ O; $C_6H_5NH$ —, II, — $NH \cdot C_6H_5$; O $+ 2\,H_2O$

---

[1]) Vgl. Rügheimer, A. 287, 56 (1895); Posner, A. 336, 112 (1904).
[2]) A. W. Hofmann, Jahresb. 1863, 415. [3]) Laurent, Berzelius' Jb. 25, 850.
[4]) A. W. Hofmann, London R. Soc. Proc. 13, 4.
[5]) Erdmann, A. 37, 343 (1841); 48, 315 (1843).
[6]) Mylius, B. 18, 468 (1885).
[7]) A. W. Hofmann, Jahresb. 1863, 415.
[8]) Zincke und Hebebrand, B. 16, 1556 (1883).
[9]) Nietzki und Schmidt, B. 22, 1653 (1889).

Die Umwandlung des Tetramethyldiamidochinons in ein Dimethylaminooxychinon bewirkt man durch Lösen in kalter verdünnter Salzsäure[1]). (Heiße Säure sowie heißes verdünntes Alkali verwandelt in Dioxychinon. S. S. 937.) Ebenso erhält man Anilinooxychinon (II) durch Erhitzen von Phenyldiaminochinon (I) mit ganz verdünnter Natronlauge[2]):

$$C_6H_5NH-\underset{\text{I}}{\left[C_6H(=O)_2\right]}-NH_2 \xrightarrow{NaOH,\,H_2O} C_6H_5NH-\underset{\text{II}}{\left[C_6H(=O)_2\right]}-OH$$

Man erwärmt bis zur erfolgten Auflösung, nicht länger, da sonst auch der Anilinrest abgespalten wird.

Zur analogen Darstellung des Anilinooxytoluchinons erwärmt man das Dianilidotoluchinon mit alkoholischer Schwefelsäure[3]). Das Dianilidotoluchinon entsteht leicht aus Toluchinon und Anilin[4]), ebenso das Dianilidoxylochinon aus p-Xylochinon und Anilin[5]).

Völlig analog dem Anilin wirken andere Amine, so o- und p-Toluidin[6]), auf das Chinon ein. Auch Anthranilsäure reagiert in warmer alkoholischer Lösung mit Chinon[7]) und bildet die Verbindung

$$HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH-\left[C_6H_2(=O)_2\right]-NH\cdot C_6H_4\cdot COOH$$

nach der Gleichung

$$2\,NH_2\cdot C_6H_4\cdot COOH + 3\,C_6H_4O_2 = O_2C_6H_2(NHC_6H_4COOH)_2 + 2\,C_6H_4(OH)_2$$

Nach E. Fischer und Hans Schrader reagieren ganz ähnlich Glykokoll- und Alanin-ester mit Chinon, Glykokollester mit Toluchinon[8]).

Das Nitrochinon bildet mit Anilin Dianilidonitrochinon[9]). Befindet sich jedoch umgekehrt die Nitrogruppe nicht im Chinon, sondern im Anilin, so treten Modifikationen ein. So vereinigt sich Chinon mit o- und p-, nicht aber mit m-Nitranilin[10]). Die gechlorten Chinone hinwiederum reagieren nur mit m-, nicht aber mit o- und p-Nitranilin[11]).

Da die Theorie das Entstehen der Diaminochinone aus Chinonen und Aminen auf Addition mit folgender Oxydation zurückführt, kann man gegebenenfalls die Diamidochinone auch aus den entsprechenden Hydrochinonen durch Oxydation gewinnen, ohne daß die Aminogruppen hierbei angegriffen werden.

---

[1]) Kehrmann, B. 23, 905, 906 (1890).

[2]) Kehrmann und Bahatrian, B. 31, 2401 (1898).

[3]) Zincke und v. Hagen, B. 16, 1560 (1883).

[4]) Zincke und Hebebrand, B. 16, 1558 (1883).

[5]) Pflug, A. 255, 168 (1889); Will und Pukall, B. 20, 1130 (1887) zitieren eine Anzahl anderer Arbeiten über die Vereinigung von Ammoniak und Aminen mit Chinonen.

[6]) Zincke und Hebebrand, B. 16, 1558 (1883).

[7]) J. Ville und Ch. Astre, C. r. 120, 684, 878 (1895).

[8]) E. Fischer und H. Schrader, B. 43, 525 (1910).

[9]) Friedlaender, B. 28, 1387 (1895). [10]) Hebebrand, B. 15, 1973 (1882).

[11]) Niemeyer, A. 228, 322 (1885); B. 18, R. 441 (1885).

So entsteht durch Oxydation von Chlordiamidohydrochinon mit Eisenchlorid ein Chlordiamidochinon[1]). Über Chlordianilidochinon siehe Niemeyer[2]).

Ein Acetaminochlorchinon kann man aus Acetaminochinon darstellen[3]). Man wandelt es in Eisessiglösung mit konzentrierter Salzsäure in Chloracetaminohydrochinon um, verdünnt mit Wasser und setzt Chrom-Schwefelsäure zu, die in reichlicher Menge das Chinon ausscheidet.

## 9. Naphtochinone.

Von den drei theoretisch denkbaren Naphtochinonen

I: $\beta$-Naphtochinon    II: $\alpha$-Naphtochinon    III

ist das der Formel III nicht bekannt. Die Darstellung der beiden andern gelingt auf mehreren interessanten Wegen.

### $\beta$-Naphtochinon.

Sowohl durch Oxydation des $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtols wie des $\beta$-Amido-$\alpha$-naphtols kann man zum $\beta$-Naphtochinon gelangen:

$NH_2$, –OH ⟶ O, –O ⟵ OH, $-NH_2$

So geht das erstgenannte Amidonaphtol mit Chromsäure[4]) oder besser Eisenchlorid[5]) mit fast quantitativer Ausbeute in das Chinon über. Auch mit salpetriger Säure gelingt die Oxydation[6]).

Von wesentlicher Wichtigkeit für die Darstellung der beiden Chinone sind daher **Darstellungsmethoden für die beiden Amidonaphtole.**

1. Das $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtol kann man aus $\beta$-Naphtylamin gewinnen, dessen Acetylverbindung man zunächst zu $\alpha$-Nitroacetnaphtalid nitriert. Dieses wird mit verdünnter Natronlauge in $\alpha$-Nitro-$\beta$-naphtol übergeführt und alsdann zur Amidoverbindung reduziert.

2. Auch die Reduktion von $\alpha$-Nitroso-$\beta$-naphtol führt zum Ziel.

3. Besser aber bereitet man $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtol durch Spaltung von $\beta$-Naphtolorange (Orange II)[7]).

---

[1]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. Ch. 40, 480 (1889).

[2]) Niemeyer, A. 228, 336 (1885).

[3]) Kehrmann und Bahatrian, B. 31, 2402 (1898).

[4]) Stenhouse und Groves, A. 189, 145 (1877); 194, 202 (1878); B. 10, 1597 (1877); 11, 1695 (1878); J. Chem. Soc. 32, 47 (1877).

[5]) Groves, J. Chem. Soc. 45, 291 (1884); B. 17, R. 531 (1884).

[6]) O. Michel und E. Grandmougin, B. 25, 3430 (1892). Vgl. dagegen Meldola und Morgan, J. Chem. Soc. 55, 121 (1889).

[7]) Liebermann, B. 14, 1310 (1881); vgl. P. Jacobson, B. 14, 803 (1881); Liebermann und Jacobson, A. 211, 30 (1882).

**Darstellung von $\beta$-Naphtolorange**[1]**.** 40 g Sulfanilsäure, 300 ccm Wasser und 12 g Natriumkarbonat werden zu einer Lösung vereinigt und mit 17 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser versetzt, mit 24 g konzentrierter Schwefelsäure in 150 ccm Wasser bei 30° angesäuert und der entstandene Brei bei 20° langsam in eine Lösung von 33 g $\beta$-Naphtol in 19 g Natron und 250 ccm Wasser eingetragen.

Nach Liebermann[2]) erleidet $\beta$-Naphtolorange ähnlich vielen anderen Azoverbindungen (vgl. S. 879) bei der Reduktion Spaltung unter Bildung von $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtol nach folgendem Schema:

$$\beta\text{-Naphtol (-OH)} \xrightarrow{HON=N-C_6H_4-SO_3H} \beta\text{-Naphtolorange } (N=N-C_6H_4\cdot SO_3H,\ -OH) \xrightarrow{2\,H_2} \alpha\text{-Amido-}\beta\text{-naphtol } (NH_2,\ -OH) + NH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \text{ (Sulfanilsäure)}$$

$\beta$-Naphtol. $\beta$-Naphtolorange. $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtol. Sulfanilsäure.

Die reduktive Spaltung wird am besten nach O. N. Witt[3]) ausgeführt, oder nach Grandmougin und Michel[4]), die das Verfahren ein wenig modifiziert haben:

**Spaltung von $\beta$-Naphtolorange in $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtol und Sulfanilsäure.** Zur Lösung von 100 g Orange II (Mandarin) in einem Liter siedenden Wassers fügt man unter Umschwenken eine heiße Lösung von 130 g Zinn in dreiviertel Liter technischer Salzsäure. (Zur Mäßigung der Reaktion zwischen Salzsäure und Zinn löst man das letztere in drei Portionen allmählich in der Säure. Zum Schluß sind einige Tropfen Platinchlorid von Vorteil.) Ein intermediär entstehender roter Niederschlag löst sich wieder auf. Ist die Flüssigkeit zuletzt nicht ganz entfärbt, so genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Sollten in der entfärbten Flüssigkeit Unreinigkeiten sein, so kann man filtrieren, muß aber rasch arbeiten, um ein Auskristallisieren auf dem Filter zu verhüten. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen vollständig zu einem Brei glänzender Kristalle von salzsaurem $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtol. Dieselben sind fast rein, speziell zinn- und sulfanilsäurefrei. Man filtriert sie ab und wäscht mit etwas Salzsäure nach. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Bei dieser Spaltung wird also die Sulfanilsäure, die zur Bereitung des Orange II diente, zurückgewonnen. Daß sich das $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtolchlorhydrat so bequem von ihr trennen läßt, ist dem Umstande zuzuschreiben, daß unter den genannten Bedingungen die Sulfanilsäure, die sich direkt in Salzsäure nicht löst, ein lösliches salzsaures Salz bildet, das in der Mutterlauge bleibt[5]).

**Oxydation von $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtol zu $\beta$-Naphtochinon.** 30 g $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtolchlorhydrat werden in einer kalten Mischung von 30 ccm Schwefelsäure und 120 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Umrühren in eine durch eingeworfenes Eis kalt gehaltene Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 200 ccm Wasser gegossen. Das sich sofort abscheidende prachtvoll gelbe $\beta$-Naphtochinon wird abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Es ist dann vollkommen rein und haltbar. Ausbeute 15—18 g, entsprechend 60—70 % der Theorie.

Lagodzinski und Hardine[6]) vereinigen die Darstellung des $\alpha$-Nitroso-$\beta$-naphtols mit derjenigen des $\beta$-Naphtochinons in folgender Weise:

**Darstellung von $\beta$-Naphtochinon aus $\beta$-Naphtol.** 50 g fein zerriebenes $\beta$-Naphtol werden in 500 ccm Wasser und 14 g Ätznatron unter schwachem Erwärmen gelöst, mit 1 l Wasser verdünnt und mit 25 g Natriumnitrit gut durchgerührt, sodann mit 500 g Eis und unter fortwährendem Rühren allmählich mit ca. 700 ccm 10 %iger Schwefelsäure versetzt. Das Nitrosonaphtol scheidet sich bald in Form eines hellgrünlich-gelben Niederschlages aus. Nach zwei bis drei Stunden wird koliert und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis die Waschlaugen nur sehr schwach sauer reagieren, das Nitrosonaphtol mit 300 ccm 10 %iger Natronlauge gelöst und auf 1200 ccm verdünnt. Man erwärmt eine Zeitlang auf dem Wasserbade, umwickelt den Kolben mit einem Tuch und leitet in das warme Nitrosonaphtolnatrium einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff. Den Endpunkt

---

[1]) Befand sich früher im Handel. [2]) Liebermann, B. 14, 1310 (1881).
[3]) O. N. Witt, B. 21, 3472 (1881).
[4]) Grandmougin und Michel, B. 25, 981 (1892).
[5]) Vgl. O. N. Witt, B. 21, 3473 (1888); Grandmougin und Michel, B. 25, 975 (1892). [6]) Lagodzinski und Hardine, B. 27, 3076 (1894).

der Reaktion erkennt man leicht an der Ausscheidung von weißen Kriställchen von Amidonaphtol. Dieses wird auf einem Porzellantrichter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in eine Schale gebracht, mit 700 ccm 5 %iger Schwefelsäure, welche man zweckmäßig vorher auf 70—80° erwärmt, übergossen und zuletzt durch ein Faltenfilter filtriert. Den zurückbleibenden Schwefel wäscht man noch mit weiteren 700 ccm 5 %iger Schwefelsäure nach. Die Lösung des schwefelsauren Amidonaphtols wird durch Einwerfen eines größeren Eisstückes schnell abgekühlt und zuletzt mit einer Auflösung von 35 g Kaliumbichromat oxydiert. Das β-Naphtochinon fällt dabei in Form feiner orangegelber Nadeln aus. Es wird sofort filtriert und aufs sorgfältigste von Schwefelsäure befreit. Ausbeute 47,5 g trocknes Produkt, d. i. 86,6 % der Theorie.

Das β-Amido-α-naphtol stellt ein weniger vorteilhaftes Ausgangsmaterial zur Darstellung des β-Naphtochinons vor. Man gewinnt es leicht durch Reduktion von β-Nitro-α-naphtol mit Zinn und Salzsäure [1]). Eine andere Methode beruht auf der Spaltung von o-Azoverbindungen des α-Naphtols. Diese lassen sich durch Kuppelung von α-Naphtol mit Diazoverbindungen allerdings nicht erhalten, indem hierbei p-Oxyazoverbindungen entstehen [2]). Man gewinnt sie nur aus β-Naphtochinon und Phenylhydrazin [3]) oder p-Phenylhydrazinsulfosäure [4]).

Die beste Methode ist die Reduktion von β-Nitroso-α-naphtol mit Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff nach Liebermann und Jacobson [5]).

**Darstellung von β-Amido-α-naphtol aus β-Nitroso-α-naphtol.** Man schlämmt 25 g feinverteiltes (durch Auflösen in Alkali und Fällen mit Säure erhaltenes) β-Nitroso-α-naphtol in 70 g konzentrierter Salzsäure auf und fügt unter Abkühlen 250 ccm einer 2 Molekeln pro Liter haltenden Zinnchlorürlösung hinzu. Die Verbindung wird entfärbt, und es bildet sich das Zinndoppelsalz des Amidonaphtols, nach viertelstündigem Stehen wird filtriert, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die filtrierte Lösung in einer offenen Schale, aber unter beständigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff eingedampft. Nachdem genügend eingedampft ist, filtriert man von violetten Oxydationsprodukten ab. Beim Abkühlen kristallisiert meistens schon das Chlorhydrat heraus. Den Rest kann man durch Sättigen mit Salzsäuregas abscheiden. Die Verarbeitung der Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes lohnt nicht. Das so erhaltene, meist violettgefärbte salzsaure Amidonaphtol reinigt man durch eventuell wiederholtes Auflösen in wenig siedendem Wasser und Wiederausfällen mit starker Salzsäure. Zusatz von etwas schwefliger Säure ist vorteilhaft. Die Reinigung ist nötig, da sonst nach kurzer Zeit hochgradige Zersetzung eintritt. Es scheint empfehlenswert, sich vor dem Gebrauch das Produkt frisch darzustellen.

Die Oxydation zum Chinon wird ähnlich der des α-Amido-β-naphtols (S. 951) ausgeführt.

Erwähnt sei noch die Beobachtung von Zincke [6]), wonach β-Naphtochinon auch bei der Oxydation von α,β-Dioxynaphtalin mit Eisenchlorid erhalten wird.

## α-Naphtochinon.

Das α-Naphtochinon ist eines der zugänglichsten mehrkernigen Chinone und aus verschiedenen Verbindungen zu gewinnen, so aus Naphtalin, α-Naphtylamin, 1,4-Diamido- und 1,4-Dioxynaphtalin sowie 1,4-Amidonaphtol.

---

[1]) Liebermann und Dittler, A. 183, 248 (1876).

[2]) Nölting und Grandmougin, B. 24, 1603 (1891).

[3]) Zincke und Bindewald, B. 17, 3026 (1884); Zincke und Rathgen, B. 19, 2482 (1886).

[4]) Nölting und Grandmougin, B. 24, 1597 (1891).

[5]) Liebermann und Jacobson, A. 211, 55 (1882); Grandmougin und Michel, B. 25, 974 (1892).

[6]) Zincke, A. 268, 275 (1892).

1. Die Oxydation des Naphtalins zum $\alpha$-Naphtochinon ist nach dem Vorgang von Groves[1]) von Miller[2]) ausgearbeitet worden:

**Oxydation von Naphtalin zu $\alpha$-Naphtochinon.** In eine durch Eiswasser abgekühlte Lösung von 100 g Chromsäure in 740 g 80 %iger Essigsäure wird allmählich unter beständigem Umrühren eine Lösung von 100 g Naphtalin in 1000 g 99 %iger Essigsäure gegeben und das Ganze dann ungefähr drei Tage lang unter zeitweiligem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Fällung des Chinons sind 8,5 l Wasser erforderlich. Dasselbe wird dabei fast rein erhalten. Die Ausbeute erreicht die Hälfte des angewandten Naphtalins.

2. Wie durch reduktive Spaltung des $\beta$-Naphtolorange das $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtol dargestellt wird, so läßt sich analog aus $\alpha$-Naphtolorange (Orange I) das 1,4-Amidonaphtol gewinnen, das bei der Oxydation leicht in $\alpha$-Naphtochinon übergeht[3]).

**Darstellung von $\alpha$-Naphtolorange.** (Benzol-4-sulfosäure-1-azo-$\alpha$-naphtol.) $C_{10}H_6(OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Zu diesem Zweck kuppelt man in bekannter Weise diazotierte Sulfanilsäure mit $\alpha$-Naphtol und spaltet das entstandene Orange I mit Zinnchlorür und Salzsäure[4]). Als Oxydationsmittel des 1,4-Amidonaphtols dienen Chromsäure oder Eisenchlorid. Sehr glatt oxydiert auch die salpetrige Säure[5]), die auch bei starker Abkühlung der Reaktionsflüssigkeit keine Spur einer Diazoverbindung, vielmehr sofort $\alpha$-Naphtochinon erzeugt[6]). Zur Erzielung guter Ausbeute bei der Oxydation arbeitet man am besten mit möglichst konzentrierter Lösung, da das $\alpha$-Naphtochinon sich ziemlich leicht in Wasser löst, aus dem es sich allerdings mit Äther leicht extrahieren läßt.

**Darstellung von 1,4-Amidonaphtol aus technischem $\alpha$-Naphtolorange[7]).** 1 kg technisches Orange I wird in 5 l Wasser eingerührt und durch eingeleiteten Dampf in Lösung gebracht. Die siedendheiße Lösung wird auf einmal eingegossen in eine warme Lösung der gerade genügenden Menge Zinnsalz in 5 l konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,19. (Nach Grandmougin und Michel[8]) wird das Zinnchlorür durch Zinn und Salzsäure ersetzt.) Gewöhnlich braucht man 1100 g Zinnsalz (reiner Farbstoff würde 1210 g erfordern). Nach der augenblicklich erfolgten Reaktion läßt man noch 2 l kalte konzentrierte Salzsäure unter gutem Umrühren einfließen. Hierdurch scheidet sich fast alles salzsaure Amidonaphtol absolut zinn- und sulfanilsäurefrei aus. Sobald die Flüssigkeit sich auf 40—50° abgekühlt hat, filtriert man und wäscht das Salz noch mit verdünnter Salzsäure aus. Aus 1 kg Orange erhält man 360 g trocknes reines Amidonaphtolchlorhydrat.

3. Ein leicht darstellbares Ausgangsmaterial zur Bereitung von $\alpha$-Naphtochinon ist auch das p-Naphtylendiamin, das nach Bamberger und Schiffelin[9]) dargestellt, nach Grandmougin und Michel[10]) oxydiert wird, indem man zu einer stark gekühlten Lösung des Sulfats der Base in Wasser und Salzsäure Nitritlösung fließen läßt. Bildung einer Diazoverbindung bei dieser Operation ist auch hier nicht zu beobachten. Es tritt vielmehr sofort das Chinon auf.

4. Eine der Spaltung von Naphtolorange ähnliche Spaltung hat

---

[1]) Groves, A. 167, 357 (1873).
[2]) Miller, J. russ. G. 1884, [1] 414; B. 17, R. 355 (1884).
[3]) Grandmougin und Michel, B. 25, 976 (1892).
[4]) Liebermann, B. 14, 1795 (1881).
[5]) Liebermann und Dittler, A. 183, 248 (1876); D.R.P. 55404; B. 24, R. 482 (1891); Grandmougin und Michel, B. 25, 977 (1892).
[6]) Grandmougin und Michel, B. 25, 977 (1892).
[7]) P. Seidel, B. 25, 423 (1892).
[8]) Grandmougin und Michel, B. 25, 976 (1892).
[9]) Bamberger und Schiffelin, B. 22, 1381 (1889).
[10]) Grandmougin und Michel, B. 25, 977 (1892)
[11]) Ch. Lauth, C. r. 112, 1512 (1891); B. 24, R. 733 (1891).

Lauth[11]) beim p-Benzolazo-$\alpha$-naphtol beobachtet. Sie tritt jedoch nicht unter der Wirkung eines Reduktionsmittels, sondern umgekehrt bei der Oxydation mittels Schwefelsäure und Bleisuperoxyd bereits in der Kälte bei längerem Stehen ein und führt direkt zum Naphtochinon:

$$C_{10}H_6(OH)(N{=}N-C_6H_5) + 3SO_4H_2 + 2PbO_2 = C_{10}H_6O_2 + C_6H_5N = N \cdot SO_3H + 2SO_4Pb + 3H_2O$$

**Darstellung von 4-Benzolazo-1-naphtol.** Man diazotiert 93 g Anilin in 250 ccm Wasser und 200 ccm rauchender Salzsäure bei 0° mit 1 Mol.-Gew. gesättigter Natriumnitritlösung und gießt das eiskalte Gemisch in die kalte Lösung von 155 g $\alpha$-Naphtol in 2 l Alkohol. Nach 24 Stunden filtriert man das ausgefallene salzsaure Salz ab, führt es durch Übergießen mit konzentrierter Kalilauge in das Kaliumsalz über und zerlegt dieses nach der Filtration durch verdünnte Säure.

Ob sich eine reduktive Spaltung des Benzolazonaphtols zu Anilin und Amidonaphtol durchführen läßt, ist ungewiß. Die Derivate des Benzolazo-$\alpha$-naphtols liefern mit Zinn und Salzsäure jedenfalls keine Spaltprodukte, sondern Hydrazoverbindungen[1]).

## 10. Oxynaphtochinone.

1. Martiusgelb, Dinitro-$\alpha$-Naphtol (I), läßt sich glatt zu 2,4-Diamido-$\alpha$-naphtol (II) reduzieren. Dieses geht in alkalischer Lösung schon an der Luft, schneller mit Eisenchlorid in Amidonaphtochinonimid (III) über, das beim Kochen mit Kalilauge 2-Oxy-$\alpha$-naphtochinon (IV) ergibt:

I: OH, $-NO_2$, $NH_2$ (Martiusgelb) → II: OH, $-NH_2$, $NH_2$ → III: O, $=NH$, $NH_2$

→ IV: O, $-OH$, O oder O, $=O$, OH

Kocht man das Aminonaphtochinonimid statt mit Kalilauge mit Alkohol oder Wasser, so spaltet sich nur eine Molekel Ammoniak ab unter Bildung von wenig 2-Aminonaphtochinon und einer zweiten Verbindung, die entweder 4-Amido-$\beta$-naphtochinon oder 2-Oxy-$\alpha$-naphtochinonimid ist und beim Kochen mit Säuren oder Alkalien unter abermaliger $NH_3$-Abspaltung in Oxynaphtochinon verwandelt wird:

[1]) Goldschmidt und Brubacher, B. 24, 2313 (1891).

Es ist also ungewiß, ob das entstandene Oxynaphtochinon ein 2-Oxy-α-naphtochinon oder ein 4-Oxy-β-naphtochinon ist.

2. Während Oxyhydrochinon nicht zu Oxychinon oxydiert werden kann, gelingt die analoge Reaktion in der Naphtalinreihe: das 1,2,4-Trioxynaphtalin kann zu einem Oxynaphtochinon oxydiert werden. Ob aber ein 2-Oxy-α-naphtochinon oder ein 4-Oxy-β-naphtochinon entsteht, bleibt auch bei diesem Verfahren unentschieden. Das 1,2,4-Trioxynaphtalin wird als Acetat sowohl aus α- wie aus β-Naphtochinon gewonnen, wenn man es mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure behandelt[1]).

3. Das 5-Oxy-α-naphtochinon oder Juglon[2]) kann durch Oxydation mittels Eisenchlorids aus zwei isomeren Trioxynaphtalinen gewonnen werden, die zur Zeit des Wachstums in allen grünen Teilen des Walnußbaums, auch in den grünen Schalen seiner unreifen, nicht aber der reifen Nüsse sich vorfinden und α- und β-Hydrojuglon genannt

[1]) Thiele und Winter, A. 311, 345 (1900).
[2]) Vogel und Reischauer, Jb. 1856, 693; 1858, 533.

worden sind[1]). Das 1,4,5-Trioxynaphtalin oder α-Hydrojuglon oxydiert sich bereits an der Luft zu Juglon:

Hydrojuglon → Juglon

Synthetisch entsteht es sowohl aus 1,5-Dioxynaphtalin wie aus amidiertem 1,8-Amidonaphtol der Formel I oder II durch Oxydation:

1,5-Dioxynaphtalin → Juglon ← I, II

4. Wie die Luft das Juglon aus Hydrojuglon (I) zu erzeugen vermag, so geht das *Juglon in alkalischer Lösung an der Luft leicht in Oxyjuglon* über, das *wahrscheinlich* 2,5-*Dioxy-α-naphtochinon* (II) ist:

Juglon → Oxyjuglon

5. Das wichtigste Dioxynaphtochinon ist das 5,6-*Dioxy-α-naphtochinon* (II) *oder Naphtazarin*[2]), das Alizarin der Naphtalinreihe. Es entsteht aus α-Dinitronaphtalin[3]) (I) beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure, ebenso auch aus 1,3-Dinitronaphtalin (III) mit starker Schwefelsäure[4]):

I $\xrightarrow[+S]{SO_4H_2 + SO_3}$ II $\xleftarrow{SO_4H_2}$ III

Auch aus 1,2,5,8-Tetranitronaphtalin (I) wird es durch Reduktion

[1]) Mylius, B. 17, 2411 (1884); vgl. B. 18, 463, 2567 (1885).
[2]) Roussin, Jb. 1861, 955; Liebermann, A. 162, 330 (1872).
[3]) D.R.P. 76922; B. A. S. F.
[4]) B. A. S. F., B. 27, R. 959 (1894).

und folgende Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure erhalten[1]) (was für die Auffassung seiner Konstitution entscheidend ist[2]):

$NO_2$ $NO_2$ — $NO_2$ (I) $NO_2$ ⟶ $NH_2$ $NH_2$ — $NH_2$ (II) $NH_2$ ⟶ ($NH_2$ $NH_2$ — OH ? NH) ⟶ O OH — OH O

Naphtazarin

6. Ein Isonaphtazarin, dessen Konstitution noch nicht sicher festgestellt ist, aber jedenfalls entweder Formel III oder IV entspricht, erhält man ähnlich, wie das Naphtochinon durch reduktive Spaltung von Naphtolorange und nachfolgende Oxydation entsteht, aus Disazofarbstoffen des 2,3-Dioxynaphtalins:

N = N — R, — OH, — OH, N = N — R (I) ⟶ $NH_2$, — OH, — OH, $NH_2$ (II) ⟶ O, — OH, — OH, O (III) oder O, = O, — OH, OH (IV)

Auch direkt aus $\beta$-Naphtochinon läßt es sich darstellen. Behandelt man dieses nämlich mit verdünnter Chlorkalksolution, so lagern sich, vielleicht unter Vermittlung eines primär entstehenden Chlorhydrins, zwei Hydroxyle an. Die so entstehende Substanz gibt mit Alkalien gewöhnliches Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure), beim Erhitzen mit verdünnter Säure dagegen Isonaphtazarin, indem in sehr merkwürdiger Reaktion zwei Wasserstoffatome eliminiert werden:

O, = O —Chlorkalklösung⟶ O, = O, HOH, HOH

—Alkali⟶ O, = O, OH bzw. O, — OH, O + $H_2O$

—Säure⟶ O, = O, — OH, OH + $H_2$

Bei nur geringer Abänderung des Verfahrens erhält man keine Spur des Farbstoffs, sondern eine schön kristallisierte Säure[3]).

**Darstellung von Isonaphtazarin aus $\beta$-Naphtochinon.** 2 g $\beta$-Naphtochinon werden mit 20 ccm Wasser angerührt und 25—30 ccm einer Chlorkalklösung versetzt, zu deren Darstellung 500 g Chlorkalk mit 1 l Wasser gut verrieben, dann filtriert und mit so viel Wasser nachgewaschen werden, daß $1^1/_2$ l Lösung entsteht. Die filtrierte Lösung des Chinons

[1]) Will, B. 27, 2234 (1894).

[2]) Die Konstitutionsformel ist von Schunck und Marchlewski aufgestellt, von Zincke und Schmidt, A. 286, 27 (1895) bestätigt. Dortselbst sind auch verschiedene Chlorderivate des Farbstoffs beschrieben; B. 28, R. 543 (1895); vgl. Patente 41518, 138092.

[3]) Bamberger und Kitschelt, B. 25, 134 (1892); s. a. B. 25, 888 (1892); Zincke und Scharfenberg, B. 25, 409 (1892).

wird dann mit Salzsäure angesäuert und einige Tage stehen gelassen. Die Abscheidung des roten Isonaphtazarins tritt meist rasch ein und ist in zwei bis drei Tagen beendet. Man filtriert ab, zieht die Nebenprodukte mit wenig Alkohol oder Äther aus und kristallisiert zuletzt aus siedendem Toluol um.

7. Der eben beschriebene, theoretisch interessante Weg zur Darstellung des Isonaphtazarins aus $\beta$-Naphtochinon ist auch beim $\alpha$-Naphtochinon beschritten worden. Hier tritt aber statt des beim $\beta$-Chinon beobachteten glykolartigen Zwischenprodukts unter der Einwirkung der Chlorkalklösung ein äthylenoxydartiger Körper auf, wie er etwa durch Wasserabspaltung aus einem primär entstandenen Chlorhydrin sich bilden könnte. Dieses Oxyd ist leicht aufspaltbar und geht schon mit kaltem wäßrigen Alkali in Oxynaphtochinon über. Mit Wasser erhitzt, liefert es dagegen Isonaphtazarin[1]):

Chlorkalklösung — HCl + … — Alkali — bez. — mehrstünd. Erhitz. auf 130—140° m. Wasser

**Vorschrift zur Darstellung nach dieser Methode** (90 % Ausbeute) siehe bei Zincke[2]).

Das bei dieser Reaktion entstehende Oxynaphtochinon läßt sich seinerseits ebenfalls in Isonaphtazarin überführen. Man nitriert es zu diesem Zweck zu 3-Nitro-Oxynaphtochinon, reduziert und erhitzt das Reduktionsprodukt (3-Amido-oxynaphtochinon) mit verdünnter Salzsäure:

Oxynaphtochinon → 3-Nitrooxynaphtochinon → 3-Amido-oxynaphtochinon → Isonaphtazarin

8. Oxydiert man das Naphtazarin (I) mit Schwefelsäure und Braunstein, so erhält man ein 5,7,8-Trioxy-$\alpha$-naphtochinon, das sogenannte Naphtopurpurin[3]) (II):

[1]) Zincke, B. 25, 3602 (1892).
[2]) Zincke, B. 25, 3602 (1892).
[3]) G. F. Jaubert, C. r. 129, 684 (1899); C. C. 1899, II, 1053.

Naphtazarin → Naphtopurpurin

9. Das Isonaphtazarin, in derselben Weise oxydiert[1]), ergibt ein Tetraketo-tetrahydronaphtalin, also ein Dichinon:

Isonaphtazarin (?) → Tetraketotetrahydronaphtalin ← Isonaphtazarin (?)

Über Bildung von Chinonen, welche die Chinongruppen in verschiedenen Ringen enthalten (Zweikernchinone oder Lignone[2]), vgl. 2. Bd. S. 54f., 71 u. 985.

## 11. Halogen- und Halogenoxy-naphtochinone.

Der älteste Vertreter der halogenierten Naphtochinone ist das 2,3-Dichlor-α-naphtochinon (II), das aus Chlornaphtalintetrachlorid durch Erhitzen mit Salpetersäure[3]) (1,45) auf dem Wasserbade, bequemer aber aus Martiusgelb (I) mittels Kaliumchlorat und Salzsäure gewonnen wird[4]):

$$\text{(I)} \xrightarrow{ClO_3K, HCl} \text{(II)}$$

Ebenso kann es durch Behandlung von α-Naphtol mit Chlorat und Salzsäure[5]), ferner aus Tetrachlornaphtalin[6]) und anderen Chlornaphtalinen mittels Chromsäure[7]) sowie durch Behandlung von 1,4-Amidonaphtol mit Chlor oder durch Chlorierung von α-Naphtochinon[8]) dargestellt werden. Aus Naphtalin kann man es mittels Chromylchlorid erzeugen[9]). Doch ist das Verfahren nur von theoretischem Interesse.

Die Chlorierung des α-Naphtochinons verläuft ähnlich der Chlorierung des Naphtalins. Zunächst werden zwei Chloratome addiert, dann Chlorwasserstoff abgespalten und das resultierende Chlornaphtochinon zum Dichlornaphtochinon chloriert:

---

[1]) Zincke und Ossenbeck, A. 307, 1 (1899).

[2]) Vgl. Friedlaender, B. 42, 1058 (1909).

[3]) Helbig, B. 28, 505 (1895); vgl. Laurent, A. 35, 299 (1840).

[4]) Graebe, A. 149, 14 (1869).

[5]) Darmstädter und Wichelhaus, A. 152, 301 (1869).

[6]) Claus und Mielcke, B. 19, 1184 (1886).

[7]) Vgl. Claus und Knyrim, B. 18, 2928 (1885); Claus und Volz, B. 18, 3159 (1885); Cleve, B. 21, 891 (1888).

[8]) Zincke und Cooksey, A. 255, 371 (1889); Zincke und Schmidt, B. 27, 2753 (1894); vgl. Friedländer und Reinhardt, B. 27, 238 (1894).

[9]) Carstanjen, B. 2, 633 (1879).

Kalte verdünnte Natronlauge verwandelt das Dichlorderivat in 2-Oxy-3-Chlor-$\alpha$-naphtochinon[1]).

Bei der Chlorierung von $\beta$-Naphtochinon entsteht auf ähnliche Weise wie bei der Chlorierung des $\alpha$-Derivats 3,4-Dichlor-$\beta$-naphtochinon.

Über Trichlornaphtochinon siehe Claus und Spruck[2]), über Tetrachlornaphtochinon Claus und von der Lippe[3]), Tetrabrom-$\beta$-naphtochinon Flessa[4]), Dibromnaphtochinon Merz und Diehl[5]) sowie Guareschi[6]), Tetrabrom-$\alpha$-naphtochinon Blümlein[7]).

## 12. Phenanthrenchinone.

Zur Darstellung des Phenanthrenchinons, das neben dem $\beta$-Naphtochinon das zugänglichste o-Chinon vorstellt, in größerer Menge oxydiert man das Phenanthren mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach einem von Anschütz und Schultz[8]) angegebenen, recht bequemen und ergiebigen Verfahren. Über Oxydation mit Eisessig und Chromsäure und mit Manganisalzen siehe 2. Bd. S. 48 f. dieses Werkes.

**Darstellung von Phenanthrenchinon aus Phenanthren.** Man erwärmt in einer Schale ein Gemisch von 900 g Schwefelsäure, 1500 ccm Wasser und 300 g Kaliumbichromat und setzt dann 100 g Phenanthren zu. Hat die anfangs stürmische Reaktion sich gemäßigt, so erwärmt man wieder gelinde, fügt allmählich wieder 300 g Bichromat zu und kocht schließlich einige Zeit. Dann läßt man erkalten, gibt Wasser hinzu, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und pulvert ihn und läßt ihn 24 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure stehen. Dann wird mit Wasser gefällt, abfiltriert und der Niederschlag mit sehr verdünnter Natronlauge gewaschen, nach dem Trocknen mit Äther gewaschen und endlich mit Natriumbisulfitlösung in die Bisulfitverbindung verwandelt. Die Bisulfitverbindung wird durch Salzsäure zerlegt.

Bei der Darstellung substituierter Phenanthrenchinone gibt es zwei Wege. Der eine geht von Phenanthrenverbindungen aus, die den Chinoncharakter noch nicht besitzen. Durch Oxydation werden aus ihnen dann die entsprechenden Chinone erzeugt. Beim zweiten Verfahren werden die Substituenten entweder in fertiges Phenanthrenchinon eingeführt oder wenn sie schon mit dem Chinon verbunden sind, in zweckentsprechender Weise verändert.

1. Bei der Oxydation substituierter Phenanthrene zu den entsprechenden Chinonen hat sich besonders Chromsäure in Eisessig als vorzügliches Oxydationsmittel bewährt. So erhält man das 2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon

---

[1]) Laurent, A. 35, 293 (1840); P. und E. Depouilly, Bull. soc. chim. 1865, IV, 10; A. 137, 373 (1866); Graebe, A. 149, 13.

[2]) Claus und Spruck, B. 15, 1404 (1882).

[3]) Claus und von der Lippe, B. 16, 1016 (1883).

[4]) Flessa, B. 17, 1481 (1884). [5]) Merz und Diehl, B. 11, 1065 (1878).

[6]) Guareschi, A. 282, 262 (1884). [7]) Blümlein, B. 17, 2488 (1884).

[8]) Anschütz und Schultz, A. 196, 37 (1879).

O
=O
$OCH_3$
$OCH_3$

aus Dimethoxyphenanthren und Chromsäure in Eisessig[1]), ebenso das 4-Methoxydibromphenanthren-chinon aus 4-Methoxydibromphenanthren[2]). Das 3-Methoxy-phenanthrenchinon läßt sich leichter aus der 3-Methoxyphenanthrenkarbonsäure darstellen als aus dem 3-Methoxyphenanthren[3]). Die Oxydation dieses letzteren gelingt nur mit der berechneten Menge Chromsäure[4]).

**Darstellung von 3-Methoxy-phenanthrenchinon.** Man löst 2,5 g Methoxyphenanthrenkarbonsäure in 60 ccm Eisessig unter Erwärmen und setzt eine Lösung von 5 g Chromsäure in wenig Wasser und 6 ccm Eisessig zu. Man kocht die von selbst stark warm werdende Masse zur Vollendung der Oxydation noch kurze Zeit und fällt die entstehende grüne Lösung mit Wasser in gelben Flocken aus. Dann kristallisiert man aus Alkohol.

Auch das 3-Acetoxyphenanthren läßt sich mit Chromsäure und Eisessig in das 3-Acetoxyphenanthrenchinon verwandeln. Ebenso gibt das 3-Nitrophenanthren mit Eisessig-Chromsäure 3-Nitrophenanthrenchinon[5]).

**Darstellung von 3-Nitrophenanthrenchinon aus 3-Nitrophenanthren.** Zu 5 g 3-Nitrophenanthren in 100 ccm heißem Eisessig wird allmählich eine Lösung von 13,3 g Chromsäure in 50 ccm heißem Eisessig gegeben und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen kristallisieren 3,5 g des Chinons aus. Durch Kristallisation aus Eisessig erhält man es rein.

Das 3,4-Dioxyphenanthren-chinon oder Morpholchinon erhält man durch Oxydation des Diacetylmorphols und darauffolgende Verseifung[6]):

$CH_3COO-$ / $OCOCH_3$ → $CH_3CO-O-$ / $OCOCH_3$ (O, =O) → HO– / OH (O, =O)

Diacetyl-morphol — Diacetyl-morpholchinon — Morpholchinon

Die Oxydation geschieht auch hier mit Eisessig-Chromsäure, die Verseifung mit methylalkoholischer Natronlauge, wobei sich die der CO-Gruppe ferner stehende Acetylgruppe zuerst ablöst.

Analog läßt sich das Acetylmethylmorphol zu Acetylmethylmorpholchinon oxydieren[7]).

Auch das Retenchinon sei hier erwähnt, das sich bei der Oxydation des Retens mit Eisessig-Chromsäure bildet und wahrscheinlich die Konstitution eines 1-Methyl-4-Isopropylphenanthrenchinons hat.

---

[1]) Pschorr und Buckow, B. 32, 1832 (1899).
[2]) Pschorr und Jaeckel, B. 32, 1828 (1899).
[3]) Pschorr, Wolfes und Buckow, B. 32, 175 (1899).
[4]) Pschorr, B. 34, 4007 (1901). [5]) J. Schmidt u. A. Kämpf, B. 35, 3119 (1902).
[6]) Vongerichten, B. 32, 1521 (1899).
[7]) Vongerichten, B. 31, 52 (1898); s. a. Pschorr und Vogtherr, B. 35, 4415 (1902).

2. Die zweite Methode der Darstellung substituierter Phenanthrenchinone wird unter anderm zur Bereitung des 2-Nitrophenanthrenchinons benutzt. Man behandelt nach Anschütz[1]) das Phenanthrenchinon zu diesem Zweck mit einem Gemisch von rauchender und konzentrierter Salpetersäure. Ein 3-Nitroderivat entsteht hierbei nicht[2]). Mit Salpeterschwefelsäure liefert das Phenanthrenchinon ein 2,7-Dinitrophenanthrenchinon[3]), das mit Zinn und Salzsäure in die entsprechende Diamidoverbindung übergeführt werden kann[4]). Die Diamidoverbindung liefert weiterhin mit salpetriger Säure die 2,7-Dioxyverbindung. Ebenso geht auch das 2-Nitroderivat des Phenanthrenchinons mit Zinn und Salzsäure leicht in 2-Amidophenanthrenchinon[5]), dieses mit salpetriger Säure in die 2-Oxyverbindung über[6]).

## 13. Anthrachinone.

*(Abkürzungen bei den Zitaten:* Bad. = Badische Anilin- und Sodafabrik; Elb. = Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.; Höchst = Höchster Farbwerke; Wed. = R. Wedekind & Co., Uerdingen.)

1. Von den drei bekannten Anthrachinonen

9,10-Anthrachinon 1,2-Anthrachinon 1,4-Anthrachinon

ist das erste als Stammkörper zahlloser wichtiger Abkömmlinge von besonderer Bedeutung.

a) Als wichtigste Methode zu seiner Darstellung kommt die Oxydation von Anthrazen in Betracht, die mit Chromsäure[8]) und vielen anderen Oxydationsmitteln durchgeführt werden kann, so z. B. auch mit Salpetersäure, wobei aber nebenher Dinitroanthrachinon gebildet wird. Besonders für die Oxydation der substituierten Anthrazene zu substituierten Anthrachinonen ist die Salpetersäure brauchbar, da sie nicht wie die Chromsäure die Seitenketten zerstört. Im großen behandelt man fein verteiltes Anthrazen mit Natriumbichromat und Schwefelsäure[9]). Über Oxydation des Anthrazens mit Chlor oder Brom in alkoholischer Lösung oder mit Manganisalzen zu Anthrachinon siehe S. 49, mit Wasserstoffsuperoxyd S. 43 dieses Bandes.

**Darstellung von Anthrachinon aus Anthrazen.** 95 Teile Natriumbichromat werden in heißem Wasser gelöst mit 100 Teilen (45—50 %igen) Rohanthrazens und 200 Teilen Wasser verrührt, zum Sieden erhitzt und unter stetem Kochen und Rühren 145 Teile konzentrierte Schwefelsäure, gemischt mit 100 Teilen Wasser, langsam zufließen gelassen.

---

[1]) Anschütz, B 9, 1404 (1876). [2]) J. Schmidt, B. 35, 3122 (1902).
[3]) Graebe, A. 167, 144 (1873); G. Schultz, A. 203, 108 (1880); Jos. Strasburger, B. 16, 2346 (1883). [4]) Anschütz und P. Meyer, B. 18, 1944 (1885).
[5]) Anschütz und P. Meyer, B. 18, 1943 (1885).
[6]) Anschütz und P. Meyer, B. 18, 1943 (1885).
[7]) Fritzsche, Jb. 1868, 403; J. pr. Ch. 106, 287 (1868).
[8]) Siehe z. B. Laurent, A. 34, 287 (1840); Leeds, B. 14, 484 (1881).
[9]) Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthrazens aus Rohanthrazen siehe z. B. D.R.P. 42053, 68474, 78861, 111359, 113291, 122852, 141186, 164508, 178764.

Ist alles Bichromat verbraucht, so kocht man noch kurze Zeit, filtriert ab, wäscht mit Wasser aus und erhitzt den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit auf 100—110°, verdünnt mit Wasser und filtriert den Niederschlag ab. Durch Sublimieren erhält man das Anthrachinon rein.

Zur Reinigung kann man das Anthrachinon auch aus der dreifachen Menge Anilin umkristallisieren[4]).

b) Elektrolytisch kann Anthrazen zu Anthrachinon bei Gegenwart von Zer-Verbindungen[1]) oder von Vanadinsäure[2]) oxydiert werden.

c) Zu erwähnen ist auch eine auf Abbau beruhende Darstellungsmethode. Behandelt man Anthrachinon-$\alpha$-sulfosäure oder 1,5- sowie 1,8-Disulfosäure mit wäßriger Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber oder dessen Salzen, so werden die Sulfosäuregruppen durch Wasserstoff ersetzt, ein Prozeß, der ohne Quecksilber in den meisten Fällen nicht oder nur unvollkommen gelingt[3]). (1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure liefert entsprechend $\alpha$-Nitro-, 1,5-Aminoanthrachinonsulfosäure, $\alpha$-Amino-anthrachinon[5]).)

2. Eine Kernsynthetische Darstellungsweise des 9,10-Anthrachinons (III) bedient sich der sogenannten Zinckeschen Methode (vgl. 2. Bd. 344), Erhitzen von Phtalylchlorid (I) mit Zinkstaub und Benzol (II), erzielt aber keine befriedigende Ausbeute[6]):

$$\underset{\text{I}}{C_6H_4(COCl)_2} + \underset{\text{II}}{C_6H_6} = \underset{\text{III}}{C_6H_4(CO)_2C_6H_4} + 2HCl$$

3. Ein anderer Weg, trockene Destillation des phtalsauren Kalks[7]),

$$2\, C_6H_4{<}^{CO\cdot O}_{CO\cdot O}{>}Ca = C_6H_4(CO)_2C_6H_4 + 2CO_3Ca,$$

leidet am gleichen Übelstande, denn als Hauptprodukt entsteht bei diesem Verfahren Benzophenon.

4. Ungleich wichtiger als diese beiden Methoden ist daher eine dritte, die auf dem Erhitzen von o-Benzoylbenzoesäure (I) mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid[8]) beruht:

$$\underset{\text{I}}{C_6H_4{<}^{COC_6H_5}_{COOH}} \xrightarrow[\text{oder } P_2O_5\ (200^0)]{\text{konz. } SO_4H_2} C_6H_4(CO)_2C_6H_4 + H_2O$$

---

[1]) D.R.P. 137495; vgl. a. D.R.P. 164508.

[2]) D.R.P. 109012, 152063, 158609 Höchst.

[3]) D.R.P. 172654 Höchst.

[4]) D.R.P. 160104 Elb.

[5]) D.R.P. 160104 Elb.

[6]) Piccard, B. 7, 1785 (1874).

[7]) Kekulé und Franchimont, B. 5, 909 (1872); Über die Entstehung von Anthrachinon aus Phtalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid als Nebenprodukt siehe Friedel und Crafts, Bull. [2] 29, 49; Ann. chim. [6] 1, 523.

[8]) Behr und van Dorp, B. 7, 578 (1874); W. H. Perkin, Journ. Soc. 59, 1012 (1891); vgl. Liebermann, B. 7, 805 (1874).

Sie gibt recht gute, in vielen Fällen — auch substituierte Benzoylbenzoesäuren sind verwendbar — fast quantitative Ausbeuten[1]). Auch gestattet sie gewöhnlich einen Einblick in die Konstitution der Reaktionsprodukte.

**Darstellung der o-Benzoylbenzoësäure** siehe 2. Bd. S. 565[2]).

**Überführung der o-Benzoylbenzoësäure in Anthrachinon[3]).** o-Benzoylbenzoësäure wird mit 5—6 Teilen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde lang auf 150° erhitzt, die erkaltete Lösung langsam in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Niederschlag ist Anthrachinon von ziemlicher Reinheit. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur weiteren Reinigung können Kristallisation aus Eisessig sowie Sublimation dienen.

Wendet man bei der Überführung der Benzoylbenzoesäure in Anthrachinon statt der konzentrierten Schwefelsäure rauchende an, so erhält man gleich Anthrachinondisulfosäure[4]).

Die Benzoylbenzoesäure geht auch schon bei der Destillation zum Teil in Anthrachinon über[5]).

Über **die Darstellung von Halogen-, Halogenoxy-, Halogenamino-, Aminooxy-, Halogenaminooxy- und Halogennitro-anthrachinonen** gibt die Patentliteratur Aufschluß[6]).

5. Ein zweites Anthrachinon, das 1,2-Anthrachinon, erhält man aus 1-Amido-2-oxyanthrazen (1-Amido-anthranol)[7]) durch Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure analog der Darstellung von β-Naphtochinon aus 1-Amidonaphtol. In sehr glatter Weise läßt sich die Oxydation auch mit 10%igem Eisenchlorid und Salzsäure vollziehen[8]).

Auch das dritte bekannte oder 1,4-Anthrachinon erhält man leicht bei der Oxydation von 1,4-Amidoanthranol, dessen Zinndoppelsalz direkt mit Eisenchlorid in das Chinon übergeht[9]).

## 14. Oxyanthrachinone.

### a) Darstellung aus Anthrachinon und Anthrachinonderivaten[10]).

1. Zur Darstellung der Oxyanthrachinone kommen zunächst verschiedene Verfahren der direkten Hydroxylierung des Anthrachinons in Betracht. So gibt Anthrachinon schon beim **Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Kali bei Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Chlorat, Nitrat und Chromat, auch Quecksilber sowie Eisenoxyd,** Alizarin von außerordentlicher Reinheit[11]). Auch konzentrierte Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure[12]), wirkt bei Gegenwart von Selen oder Quecksilber oder deren

---

[1]) Vgl. D.R.P. 75490 Elb.

[2]) Eine vorzügliche technische Vorschrift gibt G. Heller, Ztschr. f. ang. Ch. 19, 670 (1906) (Ausbeute 95—97%); vgl. D.R.P. 193961 von G. Heller.

[3]) Vgl. G. Heller, Ztschr. f. ang. Ch. 19, 670 (1906) und D.R.P. 193961.

[4]) Liebermann, B. 7, 805 (1874). [5]) Ullmann, A. 291 (17) (1896).

[6]) Vgl. D.R.P. 75288, 77179, 78642 Höchst, 107721, 117923 Elb., 125094 Bad., 126015, 127699, 131403 Elb., 131538, 137074 Bad., 137782 Elb., 152175, 153194, 167743 Wed., 183332, 184807, 188189 Höchst usw. [7]) K. Lagodzinski, B. 27, 1438 (1894); 28, 1422 (1895).

[8]) H. Dienel, B. 39, 930 (1906).

[9]) H. Dienel, B. 39, 931 (1906); vgl. K. Lagodzinski, B. 39, 1717 (1906) sowie C. Liebermann, B. 39, 2089 (1906).

[10]) Vgl. 2. Bd. S. 45ff. dieses Werkes. [11]) D.R.P. 186526 Bad.

[12]) Borsäurezusatz erfolgt gewöhnlich zwecks Veresterung entstehender oder bereits vorhandener Hydroxyle und Stabilisierung der Reaktionsprodukte gegenüber zersetzenden Wirkungen der Schwefelsäure oder auch von Oxydationsmitteln wie Braunstein, Persulfat, Nitrat usw. — Vgl. die Darstellung von 1,2,3,4-Tetraoxyanthrachinon aus Anthragallol D.R.P. 102638 Elb. sowie 2. Bd. S. 46 dieses Handbuches.

Salzen direkt oxydierend auf Anthrachinon[1]) — wie auch auf verschiedene Oxy- und Amino-anthrachinone (siehe unten) — ein, ebenso Schwefelsäure und salpetrige Säure bei Gegenwart von Quecksilber. Als oxydierende Zusätze können auch Arsen-, Phosphor- und Antimonsäure oder -verbindungen, ferner Braunstein oder Bichromat dienen[2]). So geht Anthrachinon mit Quecksilber, salpetriger Säure und konzentrierter Schwefelsäure in 1,4-Dioxyderivat, Chinizarin, über, mit Schwefeltrioxyd bei 50° in Hexaoxyanthrachinon[3]), mit 75—95%igem Schwefeltrioxyd bei 70—100° bei Anwesenheit von Borsäure dagegen schrittweise erst in 1,2,5-Trioxy-, dann in Hexaoxy-derivat[4]). Persulfate in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure führen Anthrachinon in $\beta$-Oxyanthrachinon über. Durch Abänderung der Säurekonzentration, der Persulfatmenge und der Temperatur kann man auch höher hydroxylierte Anthrachinone, Alizarin, Chinizarin, Purpurin usw. erzielen[5]).

**Direkte Überführung von Anthrachinon in Alizarin.** In 100 Teilen Wasser werden 20—30 Teile chlorsaures Natron gelöst, 300 Teile Ätzalkali zugegeben und 100 Teile Anthrachinon eingerührt. Den Brei erhitzt man im offenen Rührkessel im Ölbad auf etwa 200°, bis das Oxydationsmittel verbraucht ist, löst in Wasser und bläst Luft ein (zur Rückverwandlung etwa gebildeten Oxyanthranols in Anthrachinon), fällt das Alizarin mit Kalkmilch, filtriert, zersetzt den Niederschlag mit Salzsäure und trennt nach dem Filtrieren das entstandene Alizarin von Anthrachinon durch Natronlauge.

**Darstellung von Chinizarin aus Anthrachinon mittels Schwefelsäure, Natriumnitrit und Quecksilbersulfat.** In 120 g Schwefelsäure 66° Bé werden 10 g Natriumnitrit langsam eingetragen, 7 g Anthrachinon, 1,6 g Quecksilbersulfat zugegeben und erhitzt, bis sich bei etwa 180° die Masse braunrot färbt. Man trägt Sorge, daß die Temperatur nicht höher steigt, gießt nach dem Erkalten in Wasser, löst in Natronlauge, kocht etwa eine halbe Stunde zur Zerstörung etwa entstandener geringer Mengen von Purpurin und filtriert, um von eventuell unverändertem Anthrachinon zu befreien. Aus dem Filtrat wird das gebildete Chinizarin durch Säure ausgefällt.

**Darstellung von Purpurin aus Anthrachinon.** In 140 Teile Schwefelsäure 66° Bé werden 10 Teile Natriumnitrit langsam eingetragen, alsdann 7 Teile Anthrachinon, 1 Teil Metaarsensäure (sp. G. 2) und 1,5 Teile Quecksilbersulfat zugegeben. Es wird nun rasch erhitzt; bei etwa 180° färbt sich die Masse rotbraun. Die Temperatur steigt ohne weitere Wärmezufuhr auf 210—220°. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe in Alkali das charakteristische Rot des Purpurins zeigt. Man gießt die braune Schmelze nach dem Erkalten in Wasser, kocht auf und filtriert ab. Zur weiteren Reinigung kann man in Soda lösen, filtrieren und mit Säure wieder fällen.

Oxyanthrachinone können zum Teil durch Verschmelzen mit Alkalien in Polyoxyderivate übergeführt werden, so $\beta$-Oxyanthrachinon in Alizarin, ebenso wie Resorzin in der Natronschmelze zu Phlorogluzin oxydiert wird. Auch bei Abwesenheit oxydierender Agenzien verwandelt sich das $\beta$-Oxyanthrachinon in Alizarin, indem sich Dinatriumalizarin und Wasserstoff bilden:

$$C_{14}H_6O_2(ONa) + NaOH = C_{14}H_5O_2(ONa)_2 + H_2$$

$\beta$-Oxyanthrachinonnatrium — Dinatriumalizarin

Wie das $\beta$-Oxyanthrachinon, so nehmen auch die nichtfärbenden Dioxyanthrachinone, die in der Kalischmelze oxydiert werden, das Hydroxyl in Nachbarstellung zu einem der vorhandenen Hydroxyle auf (Alizarinstellung), so die

[1]) D.R.P. 125579, 162035 Elb. [2]) D.R.P. 153129 Bad., 161954, 163517 Elb.
[3]) D.R.P. 65182 Elb. [4]) D.R.P. 101220 Elb.
[5]) L. Wacker, J. pr. 54, 88—94; vgl. 2. Bd. S. 47.

*Anthraflavinsäure*[1]), die *Isoanthraflavinsäure*, das *Anthrarufin*, *Chrysazin*[2]) und *Metabenzdioxyanthrachinon*[3]), die *Isoanthraflavinsäure* leicht — unter Erzeugung von Iso-(Anthra-)purpurin — die Anthraflavinsäure erst bei höherer Temperatur (über 200°) und mit konzentriertem wäßrigem Alkali (75—90%ig) unter Bildung von Flavopurpurin in sehr guter Ausbeute[4]). Anthrarufin gibt 1,2,5-, Chrysazin 1,2,8-Trioxyanthrachinon[5]).

Flavopurpurin stellt man technisch vorzüglich auch so her, daß man Anthraflavinsäure bez. die ihr entsprechende 2,6-Disulfosäure anstatt mit konzentriertem Kali mit der 20—25 *fachen Menge* (bei der Disulfosäure nimmt man 10—12 fache Menge) 30—50%*igen Kalis* und Temperaturen *unterhalb* 200° behandelt[6]).

Oxydiert man Flavopurpurin in der Kalischmelze durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Braunstein oder Arsensäure, so erhält man ein Oxyflavopurpurin, aus Anthrapurpurin Oxyanthrapurpurin, aus Alizarin Purpurin[7]).

Über die Entstehung des letztgenannten beim Kochen von Purpuroxanthin mit Kalilauge vergleiche man 2. Bd. S. 45 dieses Handbuchs.

**Darstellung von Anthrapurpurin aus Isoanthraflavinsäure.** Isoanthraflavinsaures Kali wird mit überschüssigem konzentriertem wäßrigem Kali so lange erhitzt, bis die Temperatur der des schmelzenden Kalis nahekommt. Wenn die Intensität des Violetts nicht mehr zunimmt, wird die Operation unterbrochen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt. Es fällt ein gelber gelatinöser Niederschlag, der zur Entfernung etwa unangegriffener Isoanthraflavinsäure mit kaltem Barytwasser behandelt wird. Der zurückbleibende Lack, mit Salzsäure zersetzt, gibt reines Anthrapurpurin.

**Zur weiteren Oxydation von Oxyanthrachinon sind ferner Persulfate, Salpeter-Schwefelsäure, Überchlorsäure**[8]) **und der elektrolytische Sauerstoff** *angewendet worden*, der ganz ähnlich der Überchlorsäure wirkt[9]). Häufiger bedient man sich auch hier der Schwefelsäure. Man läßt entweder rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt (80%) mehrere Tage lang bei niedriger Temperatur (60°) oder konzentrierte Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf die Oxyanthrachinone einwirken, auch bei Gegenwart von Borsäure[10]) und — mit großem Vorteil — von Selen- und Quecksilberverbindungen[11]), die Zusatz eines Oxydationsmittels vollkommen überflüssig machen. Die Metallverbindungen wirken hierbei katalytisch.

**Braunstein und Schwefelsäure** *hydroxylieren Oxyanthrachinone gewöhnlich in p- oder auch in o-Stellung* zu bereits vorhandenen Hydroxylen. So liefert sowohl Alizarin[12]) wie Chinizarin[13]), auf diese Weise oxydiert, Purpurin:

Alizarin $\xrightarrow[+ SO_4H_2]{\text{Braunstein}}$ Purpurin $\xleftarrow[+ SO_4H_2]{\text{Braunstein}}$ Chinizarin

[1]) Vgl. D.R.P. 194955 Wed.
[2]) Vgl. Liebermann, B. 11, 1617, (1876); D.R.P. 195028 Höchst.
[3]) B. 18, 2147 (1885). [4]) D.R.P. 194955 Wed.
[5]) D.R.P. 195028 und 196980 Höchst. Angabe B. 12, 1289 (1879) irrtümlich.
[6]) D.R.P. 205097 Elb. [7]) D.R.P. 67061 Elb.
[8]) D.R.P. 86969 Elb. [9]) Vgl. D.R.P. 64418, 66153, 74353 Elb.
[10]) Vgl. D.R.P. 64418, 81481, 81959, 81960, 81961, 81962, 83055, 86630, 86968, 101220 Elb. — Man vgl. S. 45 und 46 dieses Bandes. [11]) D.R.P. 162035 Elb.
[12]) de Lalande, C. r. 79, 669 (1874). [13]) Baeyer u. Caro, B. 8, 152 (1875).

Entsprechend dem oben Gesagten gibt Erythroxyanthrachinon mit Schwefelsäure und salpetriger Säure oder Nitrosylschwefelsäure Chinizarin, Alizarin mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd bei etwa 36° (Zusatz von Borsäure!) 1,2,5-Trioxyanthrachinon[1]), Chinizarin, in schwefelsaurer Lösung oxydiert, Purpurin (s. oben), eigentümlicherweise bei Gegenwart von Natriumacetat, -phosphat oder -borat aber kompliziertere (Leuko-)Verbindungen[2]).

2. Aus Anthrachinonsulfosäuren erhält man Oxyanthrachinone durch Abspaltung der Sulfosäuregruppen (Austausch gegen Hydroxyl), so das Erythroxyanthrachinon aus Anthrachinon-$\alpha$-sulfosäure durch **Erhitzen mit Kalkmilch, Alkalien[3]) oder Alkalikarbonaten[4]),** ähnlich das $\beta$-Oxyanthrachinon aus der $\beta$-Sulfosäure[5]), das Anthrarufin aus der 1,5-Disulfosäure mit Kalkmilch oder Karbonat[6]), das 1,6-Dioxyderivat aus der 1,6-[7]), das 1,7-Dioxyderivat aus der 1,7-[8]), das 1,8-Dioxyderivat (Chrysazin) aus der 1,8-Disulfosäure[9]). Ebenso können natürlich auch Oxysulfosäuren in Polyoxyanthrachinone übergeführt werden[10]).

An Stelle der wäßrigen Alkalien tritt unter Umständen **alkoholisches Kali oder die Kalischmelze mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln,** wie solche z. B. bei der Darstellung von Alizarin und Flavopurpurin aus $\beta$-Oxyanthrachinon bez. Anthraflavinsäure zur Anwendung kommen[11]). Letzteres erhält man aus 2,6-Anthrachinondisulfosäure mit konzentriertem wäßrigem Alkali von 75—90% über 200°[12]) oder auch nach D.R.P. 205097 unterhalb 200°. Ebenso entsteht Purpurin durch Kalischmelze aus Alizarin-4-sulfosäure, Anthrapurpurin aus $\beta$-Anthrachinondisulfosäure:

I [Formel: $SO_3H$-, $SO_3H$-substituiertes Anthrachinon] → [$SO_3H$, OH] 
$\alpha$-Anthrachinondisulfosäure

→ [$SO_3H$, OH, OH] → [HO, OH, OH]
Flavopurpurin

II [OH, OH, $SO_3H$] → [OH, OH, OH]
Alizarin-4-sulfosäure — Purpurin

---

[1]) D.R.P. 156960 Elb. [2]) Vgl. D.R.P. 146223 Elb.

[3]) M. Iljinsky, B. 36, 4197 (1903); R. E. Schmidt, 37, 66 (1904); D.R.P. 156762, 172642 Elb. [4]) D.R.P. 197649 Elb. [5]) D.R.P. 106505 Höchst.

[6]) M. Iljinsky, B. 36, 4198 (1903); R. E. Schmidt, B. 37, 66 (1904); D.R.P. 170108 197649 Elb, [7]) D.R.P. 170329, 195874 Wed.

[8]) Iljinsky, B. 36, 4198 (1903); D.R.P. 170329, 195874 Wed.

[9]) Iljinsky, B. 36, 4197 (1903); R. E. Schmidt, B. 37, 66 (1904); D.R.P. 170108, 197649, 197607 Elb. [10]) Vgl. Iljinsky, B. 36. 2941 (1903); D.R.P. 103988 Elb., 111919, 145188 Höchst, 178631 Elb. [11]) Vgl. D.R.P. 103686, 103988 Elb., 186526 Bad., 194955 Wed.

[12]) D.R.P. 194955 Wed.

III β-Anthrachinondisulfosäure → → → Anthrapurpurin

Bei I und III geht außer der Abspaltung der Sulfosäuregruppen noch eine Oxydation vor sich und wird daher der Schmelze passend ein Oxydationsmittel zugesetzt.

Milder als die Alkali- wirkt die **Erdalkalischmelze,** auch verdünntes Alkali sowie Gemische von Alkali und Erdalkali, indem sie bei Abspaltung der Sulfosäuregruppen weitergehende Hydroxylierung sowie die mit Alkalien bei $\alpha$-Sulfosäuren manchmal eintretende Aufspaltung des Anthrachinonkerns verhütet[1]). So gehen Anthrachinon-$\alpha,\beta$-sulfosäuren beim Verschmelzen mit Erdalkalien in die entsprechenden Oxyderivate über[2]). Zusatz von Nitrat oder Chlorat steigert Ausbeute und Qualität, ohne weiteres Hydroxyl einzuführen[3]). Alizarin-mono-(1,2,5-) und -di-(1,2,3,5-)sulfosäuren geben in der Kali- oder Erdalkalischmelze 1,2,5-Trioxy-anthrachinon bez. 1,2,5-Trioxyanthrachinon-3-sulfosäure[4]).

Ein gutes abspaltendes Mittel für Sulfosäuregruppen ist oft die Schwefelsäure, die ja anderseits auch zur Einführung solcher Gruppen dient. So geht Anthrachinon-$\alpha$-sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure (40 % freies Anhydrid) über 100 ° in Oxyderivat über[5]). Auch die Gegenwart reduzierend wirkender Substanzen, wie Zinnchlorür, Metalle, Phenole, Amine, Zucker, oder die katalytisch wirkender Leukoverbindungen kann unter Umständen die Abspaltung von Sulfosäuregruppen durch Schwefelsäure ermöglichen oder überraschend erleichtern[6]).

Alizarin (I) läßt sich durch **rauchende Schwefelsäure** (70—80 % Anhydrid) bei 25—50 ° in Chinalizarinsulfat (II) verwandeln, das durch sukzessives Behandeln mit Alkalilauge und Säure in der Hitze über Chinalizarinschwefelsäure (III) in Chinalizarin (IV) übergeht[7]):

Alizarin (I) $\xrightarrow[SO_4H_2]{SO_3 +}$ (II)

---

[1]) Vgl. Liebermann und Dehnst, B. 12, 1293, 1597 (1879).

[2]) D.R.P. 195874 Wed. [3]) D.R.P. 195874 Wed. [4]) D.R.P. 178631 Elb.

[5]) D.R.P. 158413 Höchst.

[6]) So bei der p-Diaminoanthrarufin- und p-Diaminochrysazin-disulfosäure; D.R.P. 190476 Elb.; vgl. D.R.P. 108578 Elb.

[7]) Siehe Graebe, B. 23, 3730 (1890); Schmidt, J. pr. Ch. [2] 43, 237 (1891); Gattermann, J. pr. Ch. [2] 43, 246 (1891); D.R.P. 60855 Elb.

$\xrightarrow{NaOH}$ III (OH, O, OH; OH, O; $-OSO_3H$) $\xrightarrow[\text{i. d. Hitze}]{\text{Säuren}}$ IV (OH, O, OH; OH, O; $-OH$)

Chinalizarin

Chinizarin wird durch ähnliche Behandlung ebenfalls in Chinalizarin übergeführt.

Von beträchtlicher Wichtigkeit ist die von Jlinski, R. E. Schmidt und anderen Forschern[1]) gemachte Beobachtung, daß bei der „Sulfierung" des Anthrachinons und verschiedener Oxyanthrachinone der Eintritt der Sulfosäuregruppen durch geringe **katalytisch wirkende Zusätze** von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen (vgl. 2. Bd. 286 u. 304 ds. Werkes) erheblich abgelenkt wird, demgemäß andere Sulfosäuren und bei der Verseifung oder Schmelze andere Oxyverbindungen gewonnen werden als bei der gewöhnlichen Sulfierung.

**Darstellung von Anthrachinon-$\alpha$-sulfosäure und Erythroxyanthrachinon.** 100 Teile Anthrachinon werden mit einem Teil Merkurosulfat innig zerrieben und mit 120 Teilen Oleum von 20 % Anhydridgehalt unter Rühren eine Stunde lang auf 150° erhitzt, die Masse hierauf mit 1400 Teilen Wasser vermischt, durchgekocht und von unangegriffenen Anthrachinon abfiltriert, das klare Filtrat auf 80—90° erhitzt und langsam mit 60 Volumteilen einer gesättigten Chlorkaliumlösung versetzt, wobei sich das anthrachinon-$\alpha$-sulfosaure Kalium in glänzenden, hellgelben Blättchen abscheidet. Dieselben werden noch warm (60—70°) abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und sind dann völlig rein. Ausbeute ca. 75 % der Theorie (auf das sulfierte Anthrachinon berechnet).

Zur Überführung in Erythroxychinon erhitzt man das Salz mit der gewichtsgleichen Menge Kalk, einem Äquivalent Chlorkalzium und 20 Teilen Wasser im Druckkessel sechs Stunden auf 180—200°.

100 Teile Anthrachinon, ein Teil Quecksilber und 200 Teile rauchende Schwefelsäure von 40 % Anhydrid eine Stunde auf 160° erhitzt, ergeben hauptsächlich 1,5-Disulfosäure neben 1,8-, wenig 1,7- und (wahrscheinlich) 1,6-Disulfosäure[2]), die mit Kalkmilch unter Druck erhitzt in die entsprechenden Oxyverbindungen übergehen.

Alizarin geht, mit rauchender Schwefelsäure und Quecksilber behandelt, in eine von der gewöhnlichen Alizarinsulfosäure verschiedene Sulfosäure über. Das schön karminrote Kaliumsalz der neuen Säure läßt sich zum Unterschied von dem Salze der andern Sulfosäure mit Chlorkalium aussalzen. Die Anthraflavinsäure gibt in derselben Weise eine neue Anthraflavinsulfosäure, die durch ein in überschüssiger Natronlauge leicht lösliches Natronsalz von der gewöhnlichen Anthraflavinsulfosäure sich unterscheidet[3]).

**Darstellung von Alizarin aus Anthrachinon-$\beta$-sulfosäure.** 100 Teile „Silbersalz" (anthrachinon-$\beta$-sulfosaures Natron) und 280 Teile Natron werden in einem Schmelzkessel mit Rührwerk mit wenig Wasser angefeuchtet, mit Dampf in Lösung gebracht und 30 Teile Kaliumchlorat sowie ca. 500 Teile Wasser zugesetzt, sodann der Kessel verschlossen und zwei bis drei Tage unter beständigem Rühren auf 180° erhitzt. Dann läßt man die Schmelze in heißes Wasser laufen und fällt das Alizarin mit Salzsäure aus.

Kleinere Mengen erhitzt man im zugeschraubten schmiedeeisernen Rohr.

**Darstellung von Purpurin aus Purpurin-$\alpha$-sulfosäure.** 10 Teile purpurin-$\alpha$-sulfosaures Natron werden mit 200 Teilen Schwefelsäure 63° Bé, 5 Teilen Borsäure und 0,5 Teilen

---

[1]) M. Ilinsky, B. 36, 4194 (1903); R. E. Schmidt, B. 37, 66 (1904); M. Dünschmann, B. 37, 331 (1904); D.R.P. 148875; 149801 Elb., 157123 Elb., 202398 und 210863 Wed.; Am.Pat. 742910; vgl. die Darstellung der Phtalsäure aus Naphtalin mit Hilfe von Quecksilber nach D.R.P. 91202 Bad. [2]) M. Ilinsky, B. 36, 4197 (1903).

[3]) M. Ilinsky, B. 36, 4199 (1903); D.R.P. 205965 (C. C. 1909 I 1058) Wed.

Quecksilberoxyd drei Stunden auf 190° erwärmt. Man läßt erkalten, gießt in Wasser und scheidet so das Purpurin in roten Flocken aus.

3. Halogenanthrachinone gehen in der Alkalischmelze ebenfalls oft in Oxyverbindungen über, so das Tetrabromanthrachinon beim Erhitzen mit Natron in Trioxyanthrachinon[1]), das Dibromchrysazin mit Kali in Dioxychrysazin. Als ein häufig anwendbares Mittel zum Ersatz von Halogen in Halogenanthrachinonen hat sich die Behandlung derselben mit rauchender oder konzentrierter Schwefelsäure ohne oder mit Borsäure erwiesen. So geht 1,4-Dichlor- und 1,4-Chloroxy-anthrachinon[2]) in Chinizarin, 1-Amino-4-bromanthrachinon in 1,4-Aminooxyanthrachinon über[3]).

4. Verschiedene Verfahren sind bekannt, um Nitroanthrachinone in Oxyderivate zu verwandeln. So vermag man α-Nitroanthrachinone und Dinitroanthrachinon mit Erdalkalien[4]), Nitroanthrachinone durch Erhitzen mit Pyridin[5]), Dinitroanthrachinon mit konzentrierter Schwefelsäure und Zinkstaub[6]), Schwefelsesquioxyd oder einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure in Oxyanthrachinone überzuführen, indem die Nitrogruppen durch Hydroxyle ersetzt werden. p-Nitrooxyanthrachinone tauschen beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure die Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus[7]). So geht 4-Nitroalizarin mit heißer Schwefelsäure in Purpurin über.

**Darstellung von Chrysazin aus 1,8-Dinitroanthrachinon mit Pyridin.** 10 Teile 1,8-Dinitroanthrachinon werden mit 70 Teilen rohem Pyridin am Rückflußkühler gekocht, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, was nach zehn Stunden eintritt. Man treibt das Lösungsmittel durch Dampf oder Destillation ab, zieht durch Kochen des Rückstandes mit Natronlauge das in guter Ausbeute entstandene Chrysazin aus und fällt mit Säure.

5. Zur Umwandlung von Amino- in Oxy-anthrachinone, z. B. von 1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinon in Anthrarufin bez. Chrysazin, kann einmal die bekannte Methode der Diazotierung (vgl. 2. Bd. S. 814f., 832) und Verkochung dienen, also Erhitzen mit Schwefelsäure und salpetriger Säure (D.R.P. 97688 usw.), wobei die bemerkenswerte Beständigkeit mancher der primär entstehenden Diazoverbindungen zu beachten ist. So geht 1-Diazo-4-oxyanthrachinon erst mit konzentrierter Schwefelsäure bei 170—180° in Chinizarin über und ist beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen beständig[8]). α-Amino- und Alkylamino-anthrachinon gehen sowohl mit starker rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur[9]) wie beim Erhitzen mit schwach rauchender oder wasserhaltiger Schwefelsäure[10]) in Oxyanthrachinone über[11]). Enthält die Schwefelsäure freies Schwefeltrioxyd, so entstehen direkt Oxysulfosäuren[12]).

Verschiedene hydroxylierte Aminoanthrachinone tauschen bereits unter dem Einflusse von Wasser, Alkalien oder verdünnten Säuren ihre Amingruppe gegen Hydroxyl aus, einige sogar schon bei gelinder Oxydation.

Zur **Darstellung von Oxy-aminoanthrachinonen** geben R. E. Schmidt und L. Gattermann[13]) eine bemerkenswerte Methode an. Durch alkalische Reduktion von

[1]) Diehl, B. 11, 186 (1876). [2]) D.R.P. 203083 Elb.
[3]) Vgl. D.R.P. 104901 Elb., 106227, 113292, 114840 Bad., 115048 Elb., 125094 Bad.
[4]) D.R.P. 158891 Elb.; vgl. D.R.P. 73860, 75054, 145188, 158278, 167699 Höchst.
[5]) D.R.P. 145238 Elb. [6]) D.R.P. 96853 Höchst. [7]) D.R.P. 125579 Elb.
[8]) D.R.P. 163517 Elb.; vgl. D.R.P. 161954 Elb. [9]) D.R.P. 154353, 155440 Elb.
[10]) D.R.P. 164727 Elb. [11]) Vgl. Anmeld. F. 25913 IV. 22b.
[12]) D.R.P. 108459 Bad. [13]) R. E. Schmidt und L. Gattermann, B. 29, 2934 (1896); vgl. D.R.P. 81694 Elb., 96853 Höchst.

Nitroverbindungen gewinnt man Hydroxylaminoverbindungen, die durch Schwefelsäure eine Umlagerung in Oxy-aminoverbindungen erfahren:

1-Nitroanthrachinon —Zinnoxydulnatron→ 1-Hydroxylamino-anthrachinon —konz. $SO_4H_2$→ 1-Amino-4-oxyanthrachinon

Derartige Hydroxylaminoverbindungen können nach L. Wacker[1]) übrigens auch auf anderem Wege, über die Diazoverbindungen, erzeugt werden.

**Überführung von α-Amidoalizarin in Purpurin.** Man löst das α-Amidoalizarin in 10—15 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé, trägt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Natriumnitrit ein und erhitzt zwei Stunden lang auf 90—100°. Dann gießt man in Wasser, kocht auf und filtriert das entstandene Purpurin ab.

6. Auch durch Reduktion von Polyoxyanthrachinonen erhält man unter Umständen ein (niedriger hydroxyliertes) Oxyderivat. So geht Purpurin (I), in heißer überschüssiger Natronlauge mit Zinnchlorür behandelt, bis die Lösung gelb geworden ist, in Purpuroxanthin (II) über[2]):

Purpurin (I) → Purpuroxanthin (II)

## b) Darstellung von Oxyanthrachinonen durch Kernsynthese.

1. Die wichtigste Methode ist hier die auf der Vereinigung zweier Molekeln einer substituierten Benzoësäure unter Wasserabspaltung beruhende. So entsteht aus Benzoësäure und m-Oxybenzoësäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure sowohl α- wie β-Oxyanthrachinon[3]):

$C_6H_5 \cdot COOH + HOOC \cdot C_6H_4 \cdot OH = $ α-Oxy-(Erythroxy-)anthrachinon $+ H_2O$;

$C_6H_5 \cdot COOH + HOOC \cdot C_6H_4 \cdot OH = $ β-Oxyanthrachinon $+ H_2O$

Daneben bilden sich noch drei isomere Dioxyanthrachinone, Anthrarufin, Anthraflavinsäure und Metabenzdioxy-

---

[1]) L. Wacker, B. 35, 2593, 3920 (1902).

[2]) Vgl. Liebermann, A. 183, 213 (1876); H. Plath, B. 9, 1204 (1876); Schunck und Roemer, B. 10, 172 (1877).

[3]) Liebermann und Kostanecki, A. 240, 261 (1887).

anthrachinon, die durch Kondensation zweier Molekeln m-Oxybenzoësäure entstehen und folglich glatter zu gewinnen sind, wenn man m-Oxybenzoësäure allein mit Schwefelsäure erhitzt:

Anthrarufin

Anthraflavinsäure

Metabenzdioxyanthrachinon

So gelingt auch die Synthese der Rufigallussäure aus Gallussäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure, die älteste Synthese dieser Art[1]).

Ähnlich wurde das Purpuroxanthin aus Benzoë- und Dioxy-benzoësäure, Tetra- und Penta-oxyanthrachinone aus m-Oxybenzoësäure und symmetrischer Dioxybenzoësäure mit Gallussäure[2]), ferner Dimethyl-anthrarufin und -anthraflavinsäure[3]) und viele andere Oxyanthrachinone[4]) erhalten.

o- und p-Oxybenzoësäure erweisen sich ungeeignet zu solchen Synthesen.

2. Eine andere kernsynthetische Methode besteht im Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Oxyverbindungen und konzentrierter Schwefelsäure. So entsteht Anthragallol aus Phtalsäureanhydrid und Gallus- oder Pyrogallussäure, Alizarin und Hystazarin aus Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin[5]), Chinizarin aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon:

Chinizarin

Ähnlich kondensieren sich Chlorphtalsäuren, die nur 1 Atom Halogen in o-Stellung zum Karboxyl haben, mit Hydrochinon, so besonders 3-Chlor- und 4,5-Dichlor-phtalsäure zu 5-Chlor- und 6,7-Dichlor-chinizarin[6]).

---

[1]) Robiquet, A. 19, 204 (1836). [2]) Noah, A. 240, 265, 269 (1887).
[3]) Kostanecki und Niementowski, A. 240, 276 (1887).
[4]) D.R.P. 87620: Alkylpolyoxyanthrachinone.
[5]) Baeyer und Caro, B. 7, 972 (1874); Liebermann, B. 21, 2501 (1888); A. Schoeller, B. 21, 2503 (1888). Über die Darstellung von Chinizarin, Hystazarin und Alizarin vergleiche man ferner K. Lagodzinski, B. 28, 116 und 1427 (1895).
[6]) D.R.P. 172105 Höchst.

3. Die bei den eben genannten Prozessen wahrscheinlich als Zwischenstufe auftretenden Benzoylbenzoësäuren lassen sich auch für sich darstellen und in substituierte Anthrachinone überführen, ähnlich der o-Benzoylbenzoësäure selbst[1]). So werden m-Oxybenzoylbenzoësäure in Oxy-anthrachinon, ihre Chlorderivate in Oxychlor-anthrachinone verwandelt[2]).

Phenanthrylbenzoyl-o-karbonsäure liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Phenanthroanthrachinon[3]).

**15. Halogen- und Halogenoxy-anthrachinone.** (Vgl. auch Halogengruppe.)

**a) Darstellung durch Oxydation halogenierter Anthracene.** Wie Anthrazen in Anthrachinon, so lassen sich halogenierte Anthrazene in halogenierte Anthrachinone überführen. Bei der Oxydation wird nur das an den meso-Kohlenstoffatomeu des Anthrazens haftende Halogen entfernt, das der Seitenkerne bleibt erhalten. So liefert 1,2-Dichloranthrazen 1,2-Dichloranthrachinon, 1,2,9,10-Tetrabromanthrazen naturgemäß 1,2-Dibromanthrachinon[4]).

**b) Darstellung durch Halogenierung von Anthrachinon und von Oxyanthrachinonen.** Die Halogenierung des Anthrachinons und der Oxyanthrachinone gelingt verhältnismäßig leicht auf verschiedenen Wegen.

**Chlorierungen** erzielt man einmal durch Behandlung saurer Lösungen der betreffenden Anthrachinonderivate mit Chlor. Leitet man z. B. in eine Lösung von Anthrarufin in siedendem Eisessig einen Chlorstrom, so erhält man p-Dichloranthrarufin[5]), ebenso aus Rufigallussäure Chlor-rufigallussäure (1,2,3,5,6,7,?-Derivat)[6]), aus Alizarin 3-Chloralizarin.

Ähnlich verlaufen die **Bromierungen** in saurem Lösungsmittel. Erythroxyanthrachinon in siedender Eisessiglösung mit naszierendem Brom (aus Natriumbromat und Bromwasserstoff) behandelt, liefert p-Bromerythroxyanthrachinon[7]), Anthrarufin Dibromanthrarufin[8]), Rufigallussäure mit Brom Bromrufigallussäure[9]). Bromiert man Anthrachinon in rauchender Schwefelsäure bei 50—60°, so erhält man höher bromierte Derivate (Tetra- u. Hepta-brom-derivat)[10]).

Einige Oxyanthrachinone können recht gut in **alkalischer Lösung halogeniert** werden, andere wieder nicht. Behandelt man Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Purpurin und andere färbende Oxyanthrachinone in alkalischer Lösung mit Chlorkalk, so werden sie schon in der Kälte, beim Erhitzen sogar fast augenblicklich zerstört. Die nichtfärbenden $\alpha$-Oxyanthrachinone, Erythroxyanthrachinon, Anthrarufin und Chrysazin, die nach dem Verfahren der Patente 127 699[11]) und 131 403 in saurer Lösung chloriert in p-Chlorderivate übergehen, erleiden, in alkalischer Lösung mit unterchlorigsauren Salzen behandelt, ebenfalls, wenn auch weniger leicht als die färbenden Oxyanthrachinone, Zersetzung, ohne daß eine nennenswerte Chloraufnahme erfolgt, die nichtfärbenden $\beta$-Oxyanthrachinone dagegen bilden in alkalischer Lösung mit unterchloriger Säure Chlor-Substitutionsprodukte[12]). So gibt 2-Oxyanthrachinon 1-Chlor-2-oxy-

---

[1]) Siehe S. 963 dieses Handbuches. [2]) D.R.P. 148110 Basler chem. Fabrik.
[3]) D.R.P. 194328 Höchst.
[4]) Graebe und Liebermann, A. Spl. 7, 277, 281 (1870); B. 1, 186 (1868); B. 2, 34 (1869). [5]) D.R.P. 127699 Elb. [6]) D.R.P. 114263 Elb. [7]) D.R.P. 131403 Elb.
[8]) D.R.P. 127699 Elb. [9]) D.R.P. 114263 Elb. [10]) D.R.P. 107721 Elb.
[11]) Die Angabe dieses Patents bezüglich der Darstellung von Dichlorchrysazin aus Chrysazin in wäßriger Suspension bei 80—100° ist indessen irrtümlich.
[12]) D.R.P. 152175 Wed.

anthrachinon[1]), Anthraflavinsäure Dichloranthraflavinsäure[2]), Isoanthraflavinsäure Dichlorisoanthraflavinsäure[3]), 1,7-Dioxyanthrachinon Chlor-1,7-dioxyanthrachinon[4]).

**Bromierung von Erythroxyanthrachinon in Eisessiglösung zu p-Bromerythroxyanthrachinon.** 10 Teile Erythroxyanthrachinon werden in 500 Teilen siedendem Eisessig gelöst und 10 Teile Natriumbromat zugesetzt. In diese Lösung läßt man langsam 25 Teile Bromwasserstoffsäure (1,49) einlaufen und bewirkt die Reaktion durch halbstündiges Kochen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und saugt das entstandene Bromerythroxyanthrachinon ab.

**Chlorierung von Alizarin in Eisessiglösung zu 3-Chloralizarin.** 10 Teile Alizarin werden in 500 Teilen siedenden Eisessigs gelöst, sodann während zweistündigen Siedens ein Chlorstrom eingeleitet, wobei sofort Chlorwasserstoff entweicht. Die dunkelrotbraune Lösung wird nach einiger Zeit heller und schließlich hellgelb. Man filtriert und fällt mit der zehnfachen Wassermenge. Ausbeute 11,5 Teile Chloralizarin.

**Chlorierung der Anthraflavinsäure in alkalischer Lösung zu Dichloranthraflavinsäure.** 24 Teile Anthraflavinsäure werden in 2400 Teilen Wasser mit 24 Teilen Natriumkarbonat gelöst und unter Rühren zu der auf 40° gebrachten und während der Reaktion auf dieser Temperatur gehaltenen Lösung eine Lösung von 440 Teilen Natriumhypochlorit von 3,4 % aktivem Chlor auf Zusatz von 24 Teilen Natriumkarbonat langsam zugegeben. Ist das aktive Chlor verbraucht, so wird das Ganze zum Sieden erhitzt und mit Schwefelsäure gefällt. Ausbeute an Dichloranthraflavinsäure 28,8 Teile. Mit mehr Chlor gewinnt man Trichloranthraflavinsäure.

**Chlorierung von Anthrarufin in Eisessiglösung.** In die Lösung von 10 Teilen Anthrarufin in 500 Teilen siedendem Eisessig wird ein Chlorstrom geleitet. Beim Erkalten scheidet sich das p-Dichloranthrarufin in roten Nadeln aus.

**Bromierung von Anthrarufin in Eisessiglösung.** 10 Teile Anthrarufin werden in 500 Teilen siedendem Eisessig gelöst und der Lösung 15 Teile Natriumbromat zugesetzt. In diese Lösung läßt man langsam 25 Teile Bromwasserstoffsäure (1,49) einfließen und beendet die Reaktion durch halbstündiges Erhitzen auf 100°. In der Kälte scheidet sich das Dibromderivat vollständig in rotgelben Nadeln ab.

Auch Bromierungen gewisser Oxyanthrachinone mit Brom ohne Anwendung eines Lösungsmittels sind ausgeführt worden. So geht gepulvertes Chrysazin bei kurzem Stehen mit Brom in Dibromchrysazin[5]), bei einstündigem Erhitzen mit Brom im Rohr auf 150° in Tetrabromchrysazin[6]), Hystazarin ebenso in Dibromhystazarin[7]) über.

Sehr viel größere Bedeutung aber beansprucht ein Verfahren der **Halogenierung in saurer wäßriger Suspension.** So kann Erythroxyanthrachinon sowohl in wäßrig-essigsaurer[8]) wie in wäßrig-schwefelsaurer[9]) Suspension mit naszierendem Chlor (aus Natriumchlorat und Salzsäure) glatt zu p-Chlorerythroxyanthrachinon, Anthrarufin bei 140° in verdünnter Schwefelsäure zu p-Chlor- und p-Dichlor-anthrarufin[10]), Alizarin in schwach angesäuerter wäßriger Suspension zu 3-Chloralizarin[11]), Flavopurpurin analog zu Monochlorflavopurpurin[12]), Anthraflavinsäure bei 120° in stark schwefelsaurer Suspension zu Dichloranthraflavinsäure[13]), Chrysazin bei 125° zu p-Dichlorchrysazin[14]) chloriert werden. Ob diese Dichloranthraflavinsäure mit der durch „alkalische Chlorierung" der Anthraflavinsäure erhältlichen identisch ist, bleibt trotz der gleichen Schmelzpunkte der Acetate und Benzoate noch zweifelhaft[15]).

---

[1]) Decker und Laube, B. 39, 113 (1906).
[2]) D.R.P. 152175 Wed. [3]) D.R.P. 152175 Wed. [4]) D.R.P. 153194 Wed.
[5]) H. Schrobsdorff, B. 36, 2937 (1903). [6]) H. Schrobsdorff, B 36, 2937 (1903).
[7]) H. Schrobsdorff, B. 36, 2939 (1903). [8]) D.R.P. 131403 Elb.
[9]) D.R.P. 167743, 172300, 202770 Wed. [10]) D.R.P. 167743 Wed.
[11]) D.R.P. 189937 Wed. [12]) D.R.P. 189937 Wed. [13]) D.R.P. 187685 Wed.
[14]) D.R.P. 172300 Wed. [15]) Vgl. D.R.P. 187685 Wed. — Die durch „saure Chlorierung" gewonnene Dichloranthraflavinsäure ist in den meisten Lösungsmitteln viel weniger löslich als die durch „alkalische Chlorierung" erhaltene.

**Chlorierung von Erythroxyanthrachinon zu p-Chlorerythroxyanthrachinon in Suspension in verdünnter Essigsäure.** 10 Teile Erythroxyanthrachinon werden in 500 Teilen 25 %iger Essigsäure fein verteilt und der Suspension 8 Teile Natriumchlorat zugesetzt. Man erwärmt auf 80—100° und gibt unter lebhaftem Rühren 25 Teile 15 %ige Salzsäure zu. Nach dem Erkalten wird das p-Chlorerythroxyanthrachinon abgesaugt und getrocknet und durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig oder Nitrobenzol gereinigt.

**Chlorierung von Anthrarufin in Suspension in verdünnter Schwefelsäure zu p-Chlor- und p-Dichlor-anthrarufin.** 10 Teile Anthrarufin werden in 1000 Teilen Wasser und 1500 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé suspendiert, auf 140° erhitzt und nach und nach unter Rühren eine Lösung von 10 Teilen Kaliumchlorat mit 50 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser gelöst zugegeben, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur auf etwa 140° erhalten bleibt. Das gebildete gelborange p-Monochloranthrarufin wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Anwendung von 20 Teilen Kaliumchlorat und 70 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser auf 10 Teile Anthrarufin führt in quantitativer Ausbeute zu dem orangegefärbten p-Dichloranthrarufin, welches sich in rauchender Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe löst.

**Chlorierung von Anthraflavinsäure in wässerig-schwefelsaurer Suspension zu Dichloranthraflavinsäure.** 5 Teile technisch reiner Anthraflavinsäure werden mit 400 Teilen Wasser fein angerieben, dazu 400 Teile Schwefelsäure von 60° Bé gegeben und unter Rühren erwärmt. Wenn die Temperatur 120° erreicht hat, läßt man unter fortwährendem Rühren und Erwärmen langsam — während drei bis vier Stunden — eine Lösung von 30 Teilen Chlornatrium und 10 Teilen Kaliumchlorat in 200 Teilen Wasser zufließen, erhitzt dann noch eine Stunde lang zum Sieden, läßt erkalten, gibt Natriumbisulfitlauge zu, um das überschüssige Halogen zu binden, und filtriert. Man erhält 27—28 Teile reine Dichloranthraflavinsäure.

Unter andern Bedingungen kann die Chlorierung der Oxyanthrachinone erheblich anders verlaufen. Chloriert man die Anthraflavinsäure statt in schwefelsaurer Suspension in Chlorkalzium- oder Chlormagnesiumlösung, suspendiert bei 110°, so erhält man an Stelle des Dichlorsubstitutionsproduktes ein Hexachloradditionsprodukt, das erst beim Erhitzen mit Phenol oder Kresol in ein Trichlorsubstitutionsprodukt, mit Anilin erhitzt in ein Dichlorderivat übergeht, welches von dem in schwefelsaurer Suspension entstehenden verschieden ist[1]).

Auch Bromierungen von Oxyanthrachinonen in saurer wäßriger Suspension gelingen oft sehr leicht. So gibt 2-Oxyanthrachinon mit Brom in saurer wäßeriger Suspension ein ββ-Dibrom-2-Oxyanthrachinon[2]), Anthraflavinsäure in wäßeriger Suspension und in der Kälte eine Tribromanthraflavinsäure[3]), Flavopurpurin in wäßeriger schwefelsaurer Suspension in der Kälte ein Di- und Tribromflavopurpurin[4]). Auch Isopurpurin läßt sich so bromieren.

### c) Darstellung aus Anthrachinonsulfosäuren.

Manche Oxyanthrachinonsulfosäuren tauschen bei Gegenwart von Wasser leicht ihre Sulfosäuregruppen gegen Halogen, vor allem Brom, aus. So gibt die gewöhnliche Alizarinsulfosäure mit Chlor 3-Chlor-, mit Brom 3-Brom-alizarin[5]), die Alizarindisulfosäure des Patents 56952 Dichloralizarin[6]) (1,2,3,6- und 1,2,3,7-Dichloralizarin), Chrysazindisulfosäure mit Brom Tetrabromchrysazin[7]), Anthrapurpurindisulfosäure ein Dibrom- und ein Dichlor-anthrapurpurin[8]), Anthrachrysondisulfosäure[9]) ein Dibromanthrachryson[10]). Letzteres fällt beim Versetzen der wäßrigen Disulfo-

[1]) D.R.P. 179916 Wed.; vgl. D.R.P. 181659 Wed. [2]) D.R.P. 175663 Wed.
[3]) D.R.P. 175663 Wed. [4]) D.R.P. 175663 Wed. [5]) D.R.P. 77179 Höchst.
[6]) D.R.P. 78642 Höchst. [7]) Schrobsdorff, B. 36, 2942 (1903).
[8]) D.R.P. 78642 Höchst. [9]) D.R.P. 70803 Höchst. [10]) D.R.P. 78642, 99078 Höchst.

säurelösung mit der berechneten Menge Brom sofort heraus. Ähnlich erhält man auch ein Tetrabromanthrachryson[1]).

**Darstellung von Dibromanthrarufin aus Anthrarufin-disulfosäure.** In eine kochende Lösung von 10 Teilen anthrarufindisulfosaurem Natron trägt man nach und nach 15 Teile Brom ein, worauf sich das Dibromanthrarufin als hellroter kristallinischer Niederschlag in sehr reiner Form abscheidet (1,5,2,6-Derivat)[2]):

O OH — $SO_3Na$ — $NaO_3S$ — OH O $\xrightarrow{2\,Br_2,\ 2\,H_2O}$ O OH — Br (1, 2, 6, 5) Br — OH O

Dibromanthrarufin

Auch Anthrachinonsulfosäuren sowie halogenierte und nitrierte Anthrachinonsulfosäuren tauschen, bei Gegenwart von Wasser mit Chlor oder Brom behandelt, ihre Sulfosäuregruppen gegen Halogene aus. So gibt die mit Salzsäure versetzte Lösung von anthrachinon-$\alpha$-sulfosaurem Kalium bei 100° mit Chlor $\alpha$-Chloranthrachinon, das $\beta$-Derivat $\beta$-Chloranthrachinon, Brom liefert mit der wäßrigen Lösung der Salze bei 190° die entsprechenden Bromanthrachinone, 1,5-Disulfosäure mit Halogenen die 1,5-Dihalogenanthrachinone. 1,4-Dichloranthrachinon-$\alpha$-sulfosäure gibt analog ein Trichloranthrachinon, 1,4-Dichloranthrachinon-$\beta$-sulfosäure ein Dichlor-$\beta$-bromanthrachinon, 1,5-Nitroanthrachinonsulfosäure das 1-Chlor-5-nitroderivat. Ebenso verhalten sich die 1,6-, 1,7- und 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäuren[3]).

## d) Darstellung aus Amino- und Aminooxy-anthrachinonen.

1. Aus Aminoanthrachinonen erhält man Halogenanthrachinone durch Diazotierung und Behandlung der Diazoverbindung mit Halogenwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kupferpulver oder Kupferhalogenür, z. B. aus $\alpha$-Aminoanthrachinon das $\alpha$-Chlor- und $\alpha$-Brom-anthrachinon[4]), aus 1,5-Diaminoanthrachinon das 1,5-Dichloranthrachinon[5]).

**Darstellung von $\alpha$-Chloranthrachinon aus $\alpha$-Aminoanthrachinon.** 20 Teile $\alpha$-Aminoanthrachinon werden mit 200 Teilen Salzsäure von 15° Bé zu einer feinen Paste angerührt und mit 12,5 Teilen Nitrit diazotiert. Die fast momentan entstehende Diazoverbindung wird abgesaugt. Man rührt sie mit verdünnter Salzsäure an und läßt sie langsam in der Kälte zu einer Lösung von 7,5 Teilen Kupferchlorür in 300 Teilen Salzsäure von 18° Bé einlaufen. Unter starker Stickstoffentwicklung scheidet sich das $\alpha$-Chloranthrachinon als rotgelbes Pulver ab. Dasselbe läßt sich durch Umkristallisieren aus Toluol, in dem es leicht löslich ist, reinigen.

**Darstellung von $\alpha$-Bromanthrachinon aus $\alpha$-Aminoanthrachinon.** 20 Teile $\alpha$-Aminoanthrachinon werden in 200 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und mit 12,5 Teilen Nitrit bei 10—20° diazotiert. Man setzt so viel Eis zu der schwefelsauren Lösung, daß sich das $\alpha$-Diazoanthrachinon abzuscheiden beginnt. Diese Mischung läßt man unter Rühren zu einer Lösung von 7,5 kg Kupferbromür in 200 kg Bromwasserstoff von 15° Bé zulaufen. $\alpha$-Bromanthrachinon scheidet sich aus.

**Darstellung von 1,5-Dichloranthrachinon aus 1,5-Diaminoanthrachinon.** Ebenso entsteht aus 20 Teilen 1,5-Diaminoanthrachinon, 200 Teilen Salzsäure von 15° Bé mit 18 Teilen Nitrit mittels Kupferchlorür (10 Teile) und Salzsäure (300 Teile) 1,5-Dichloranthrachinon.

---

[1]) D.R.P. 155633 Höchst. [2]) D.R.P. 101806 Elb.

[3]) D.R.P. 214714 Bad.; D.R.P. 205195 Elb.; Zusatzpatente: D.R.P. 205913, 214150 Elb.; man vgl. Franz. Patent 384471. [4]) D.R.P. 131538 Elb. [5]) D.R.P. 131538 Elb.

2. Behandelt man gewisse Aminooxyanthrachinone, wie β-Aminoalizarin, β-Aminoanthrapurpurin, β-Aminoflavopurpurin in geeigneter Weise mit Brom, so wird die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt, außerdem Brom in den Kern eingeführt[1]. So läßt sich 1,2,3,4-Bromanthragallol leicht darstellen, wenn man 100 Teile einer 10%igen Aminoalizarinpaste in Wasser unter starkem Umrühren mit 10 Teilen Brom behandelt[2]. β-Aminoflavo- und β-Aminoanthra-purpurin liefern mit Brom Oxybromanthragallol.

Einwirkung von Chlor auf α-Aminoanthrachinon in Eisessig führt zu stickstofffreien Polychlorderivaten[3].

Über Einwirkung von Chlor auf sekundäre Alkylaminoanthrachinone vergleiche man D.R.P. 164791 der Elberfelder Farbenfabriken.

## e) Darstellung aus halogenierten o-Benzoylbenzoë- und Oxy-o-benzoyl-benzoësäuren.

Die innere Kondensation halogenierter Benzoylbenzoësäuren zu halogenierten Anthrachinonen erfolgt unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, am besten von konzentrierter Schwefelsäure, aber auch von Phosphorsäureanhydrid, Jodwasserstoff und rotem Phosphor usw. So liefert o-Chlorbenzoylbenzoësäure β-Chloranthrachinon[4], o-Benzoyltetrachlorbenzoësäure 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (II)[5]:

[Formelschema: Tetrachlorbenzoylbenzoësäure (I; CO, HOOC, 4 Cl) $\xrightarrow{SO_4H_2}$ 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon (II) $+ H_2O$]

1,2,4-Trichloranthrachinon entsteht analog aus Trichlorbenzoylbenzoësäure[6]. Ebenso läßt sich aus m-Oxy-p-halogenbenzoyl-o-benzoësäure (I) durch Erhitzen mit Schwefelsäure 2-Oxy-3-halogenanthrachinon darstellen (II)[7],

[Formelschema: m-Oxy-p-halogenbenzoyl-o-benzoësäure (I; CO, COOH, –OH, –Cl(Br)) $\xrightarrow{SO_4H_2}$ 2-Oxy-3-halogenanthrachinon (II; –OH, –Cl(Br)) $+ H_2O$,]

2,4-Dibromxanthopurpurin aus Dibrom-dioxy-benzoyl-benzoësäure[8].

**Darstellung von o-Chlorbenzoylbenzoësäure und β-Chloranthrachinon.** 100 g Phtalsäureanhydrid werden in 1 kg Chlorbenzol gelöst, zur heißen Lösung wird Aluminiumchlorid in kleinen Portionen, solange Salzsäure entweicht (einige Stunden) zugefügt. Man gießt in Wasser, setzt das abgeschiedene Aluminiumsalz mit Soda um, filtriert und fällt aus dem Filtrat durch Schwefelsäure die Chlorbenzoylbenzoësäure aus. Von Phtalsäure kann sie durch Auskochen mit Wasser befreit werden und wird dann durch Umkristallisieren aus Benzol oder Toluol gereinigt. Zur Umwandlung in β-Chloranthrachinon erhitzt man die Säure einige Stunden lang mit 10 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé auf 100—160°. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, filtriert das ausgeschiedene β-Chloranthrachinon ab, wäscht mit Wasser, trocknet, löst in heißem Benzol und fällt mit Essigsäure.

---

[1] D.R.P. 126015 Elb. [2] D.R.P. 126015 Elb.
[3] D.R.P. 137074 Bad.; vgl. a. D.R.P. 125904 Bad. [4] D.R.P. 75288 Höchst.
[5] G. Kircher, B. 17, 1167 (1884); A. 238, 344 (1887).
[6] Graebe und Rostowzew, B. 34, 2113 (1901).
[7] D.R.P. 148110 Basler chem. Fabrik. [8] G. Heller, B. 28, 312 (1895).

### f) Darstellung aus halogenierten Phtalsäuren.

a) Wie das phtalsaure Kalzium in Anthrachinon (S. 963), so geht tetrachlorphtalsaures Kalzium bei der Destillation in Perchloranthrachinon über[1]), gibt aber nur sehr geringe Ausbeute.

b) Weit wichtiger ist die bereits unter den Oxyanthrachinonen (S. 972) erwähnte Kernsynthese die auf der Kondensation von gechlorten Phtalsäuren mit Hydrochinon beruht und zu gechlorten Chinizarinen, dem 5-Chlor- und dem 6,7-Dichlor-chinizarin, führt[2]).

## 16. Nitroanthrachinone.

Die Darstellung der beiden möglichen Mononitroderivate des Anthrachinons hat sich als nicht so einfach herausgestellt, wie man vermuten konnte. Bezüglich des 1-Nitroderivats finden sich in der Literatur verschiedene einander widerstreitende Angaben[3]), und erst eine Arbeit von Graebe und Blumenfeld[4]) hat hier Klarheit geschaffen.

Am besten stellt man das 1-Nitroderivat nach Liebermann[5]) her, indem man Anthrachinon mit sechs Teilen Vitriolöl und zwei Teilen Salpetersäure vom spez. Gew, 1,22 eine Stunde lang auf 100° erwärmt, oder nach Lauth[6]) durch Lösen von 200 g Anthrachinon in 1200 ccm Schwefelsäure (66° Bé) und Eintropfen von 69 ccm Salpetersäure (40° Bé) bei 50°. Das 2-Nitroderivat gewinnt man durch Diazotierung von 2-Amino-anthrachinon und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Kupfer-Natriumnitrit[7]), oder durch Diazotierung des 3-Nitro-2-aminoanthrachinons mit viel gasförmiger salpetriger Säure[8]). Der erste Weg ist der kürzeste, da das 3-Nitro-2-aminoderivat erst aus 2-Aminoanthrachinon dargestellt werden muß.

Versetzt man in Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon mit etwas mehr als der einem Molekulargewicht entsprechenden Menge Salpetersäure, so hat sich nach längerem Stehen außer dem 1-Nitro- auch das 1,5-Dinitroanthrachinon gebildet. Die letztgenannte Verbindung entsteht bei Vermehrung der Salpetersäuremenge als Hauptprodukt und läßt sich ebenfalls aus dem 1-Nitroderivat durch weitere Nitrierung gewinnen.

Anders verläuft die Nitrierung beim Erhitzen des Anthrachinons mit Salpeterschwefelsäure[9]). Es entstehen dann außer etwas 1-Nitro- und 2,5-Dinitroderivat auch das 1,8-Dinitroanthrachinon und noch ein anderes Dinitrochinon, dessen Nitrogruppen wahrscheinlich die Stellungen 1 und 3 einnehmen. Die Stellung der Nitrogruppen der erwähnten Verbindungen geht aus dem D.R.P. 77818 hervor, nach welchem das bei der genannten Nitrierungsmethode erhältliche Gemisch mit alkoholischer Natronlauge in Alkyläther des

---

[1]) G. Kircher, B. 17, 1170 (1884). [2]) D.R.P. 172105 Höchst.

[3]) Man vgl. Böttger und Petersen, A. 160, 145 (1871); A. 166, 147 (1873); B. 6, 16 (1873); Hugo R. v. Perger, B. 12, 1566 (1879); Claus und Hertel, B. 14, 977 (1881); Römer, B. 15, 1787 (1882); Kaufler, B. 37, 59 (1904).

[4]) Graebe und Blumenfeld, B. 30, 1115 (1897).

[5]) Liebermann, B. 16, 54 (1883). [6]) Lauth, C. r. 137, 661 (1903).

[7]) Kaufler, B. 37, 65 (1904). [8]) Scholl, B. 37, 4427 (1904).

[9]) Böttger, J. f. pr. Ch. [2] 2, 130 (1870); Böttger und Petersen, A. 160, 145 (1871); B. 4, 226, 778 (1871); Schmidt, J. f. pr. Ch. [2] 9, 261 (1874); Bad. Anil.- und Soda-Fabrik, D.R.P. 72685.

Anthrarufins und Chrysazins sowie eines isomeren (wahrscheinlich 1,3-) Dioxyanthrachinons übergeht[1]). Dieses letztere entsteht aber ebenso wie das 1-Nitroderivat nur in geringer Menge. Nitriert man das Anthrachinon nach dem D.R.P. 167699[2]) in konzentrierter Schwefelsäure, so entstehen nebeneinander das 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6- und 2,7-Dinitroanthrachinon (Fritzsches „Reaktiv")[3]). Dieses letztere entsteht auch aus Anthrazen mit verdünnter Salpetersäure (15 g Anthrazen, 500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 2500 ccm Wasser)[4]).

Ein Tetranitroanthrachinon, die sogenannte Aloëtinsäure, gewinnt man durch Nitrieren von Kapaloë mit acht Teilen konzentrierter Salpetersäure[5]).

Die $\alpha$-Nitroanthrachinone, ihre Oxy- und Sulfosäurederivate ersetzen beim Erhitzen mit neutralem wäßrigem Alkalisulfit ihre Nitrogruppen durch den Sulfosäurerest und bilden dabei meistens dieselben $\alpha$-Sulfosäuren, die beim direkten Sulfieren von Anthrachinon oder Oxyanthrachinonen bei Gegenwart von Quecksilber gebildet werden[6]). Die Verwendung der Nitroderivate zur Darstellung von Amino- und Oxyanthrachinonen ist an anderer Stelle besprochen.

### 17. Aminoanthrachinone.

Für die Darstellung der Aminoanthrachinone kommen hauptsächlich vier verschiedene Wege in Betracht.

a) Reduktion der Nitro- zu Amidoverbindungen[7]). So gewinnt man das 1-Amidoanthrachinon aus dem 1-Nitroderivat mittels Zinnoxydulalkali[8]), auch mittels Traubenzucker und Alkali[9]). (Über Reduktion mit Sulfiten vergleiche man die Literatur[10]), ebenso bezüglich der reduzierenden Wirkung aromatischer Mono- und Diäthylamine auf 1,5- oder 1,8-Dinitroanthrachinon[11]).)

Ähnlich wird 1,4-Diaminoanthrachinon gewonnen, indem man 1-Acetaminoanthrachinon nitriert, das Acetyl abspaltet und sodann reduziert[12]). Oder man verwandelt 1-Aminoanthrachinon durch zweitägiges Erhitzen mit Oxalsäure auf 150—160° in die entsprechende Oxaminsäure, nitriert diese und reduziert unter Abspaltung des Oxalsäurerests[13]).

1,2-Diaminoanthrachinon erhält man durch Nitrierung des 1-Anthrachinonkarbaminsäureesters, Hydrolyse und Reduktion[14]). (Das früher für 1,2-Diaminoanthrachinon gehaltene Alizarinamid[15]) hat sich als ein Produkt imidartiger

---

[1]) Ein anderer Stellungsnachweis ergibt sich aus Angaben des D.R.P. 97688 Höchst.

[2]) Höchster Farbwerke, C. C. 1906, I 1070.

[3]) Anderson, Jb. 1861, 676; A. 122, 302 (1862); Fritzsche, Jb. 1868, 395, 403; Ztschr. f. Ch. 5, 114; J. f. pr. Ch. 106, 279 (1868); Graebe und Liebermann, A. Suppl. 7, 257 (1870); Schmidt, J. f. pr. Ch. [2] 9, 263 (1874); siehe Nölting und Worthmann, B. 39, 642 (1906). [4]) Fritzsche, Ztschr. f. Ch. 1869, 114.

[5]) Finckh, A. 134, 236 (1865); Schunck, A. 39, 1 (1841); Mulder, A. 72, 286 (1849). [6]) D.R.P. 149801, 164292, 167169 Elb.; R. E. Schmidt, B. 37, 66 (1904).

[7]) Vgl. z. B. D.R.P. 72552, 73684 Höchst, 96364 Elb., 99611 Höchst, 119228 Elb., 126804, 127341, 145237 Höchst, 147851 Elb.

[8]) Römer, B, 15, 1790 (1882). [9]) Wacker, B. 35, 3922 (1902).

[10]) Z. B. D.R.P. 96364, 100136, 103395 Elb., 126804, 135409 Höchst, 152013, 163647 Elb. [11]) D.R.P. 147851 Elb. [12]) Siehe D.R.P. 125391 und 135561 Elb.

[13]) Nölting und Worthmann, B. 39, 643 (1906). [14]) D.R.P. 167410 Elb.

[15]) Siehe Liebermann und Troschke, B. 8, 379 (1875); Liebermann, A. 183, 205 (1876); v. Perger, J. pr. Ch. [2] 15, 224 (1877); 18, 116 (1878).

Konstitution erwiesen[1].) Wie ersichtlich, ist der in die Aminogruppe eingeführte Rest von wesentlichem Einfluß auf den Eintritt der Nitrogruppe und demgemäß auf die Stellung des Aminrests.

1,5-Dinitroanthrachinon läßt sich sowohl mit Zinnoxydulalkali[2]) wie mit elektrolytischem Wasserstoff zum 1,5-Diaminderivat reduzieren, gibt aber bei der Elektroreduktion nur geringe Ausbeute[3]).

Zur Reduktion des 1,8-Dinitroderivats zum Diaminoanthrachinon ist Schwefelnatrium geeignet[4]). (Das von Möller[5]) durch Elektroreduktion gewonnene Produkt war wohl ebensowenig rein wie das von Böttger und Petersen[6]).) Das 2,7-Diaminoderivat entspricht Fritzsches „Reaktiv" (2,7-Dinitroanthrachinon aus Anthrazen und verdünnter Salpetersäure), aus dem es durch Reduktion entsteht[7]). Über 1,3-Diaminoanthrachinon bestehen nur spärliche Angaben[8]), 2,3-Diaminoanthrachinon entsteht aus 3-Nitro-2-aminoanthrachinon mit Schwefelnatriumlösung[9]).

Auch Polyaminoanthrachinone werden durch Reduktion mit Schwefelalkali gewonnen, so das 1,2,3-Triaminoanthrachinon durch Turbinieren von 1,3-Dinitro-2-aminoanthrachinon mit Schwefelammoniumlösung bestimmter Zusammensetzung[10]). Ebenso wird durch Nitrierung von Diacetaminoanthrachinon, Abspaltung des Acetyls mittels Alkali und Reduktion mit Schwefelnatriumlösung ein Tetramidoanthrachinon erhalten[11]).

**b)** Der zweite Weg besteht im Ersatz bestimmter Substituenten der Anthrachinonmolekel durch Aminogruppen. So erhält man das als Ausgangsmaterial für Indanthren und Flavanthren wichtige 2-Amidoanthrachinon (II) durch Erhitzen von zwei Gewichtsteilen anthrachinon-2-sulfosaurem Ammonium (I) mit 25 Volumteilen 25 %igen Ammoniaks auf 140°[12]):

$$\text{I } (C_{14}H_7O_2-SO_3NH_4) \xrightarrow{2NH_3,\ H_2O} \text{II } (C_{14}H_7O_2-NH_2) + SO_3(NH_4)_2 + H_2O$$

Ebenso geht Anthrachinon-$\alpha$-sulfosäure mit Ammoniak, Alkyl- oder Arylaminen in Amino- bzw. Alkylamino-anthrachinone über[13]), die 2,6-Anthrachinondisulfosäure durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak unter Druck in 2,6-Diaminoanthrachinon[14]).

---

[1]) D.R.P. 167410 Elb.

[2]) Römer, B. 16, 366 (1883); vgl. Nölting und Worthmann, B. 39, 638 (1906).

[3]) Möller, Ztschr. f. Elektroch. 7, 797.

[4]) Nölting und Worthmann, B. 39, 638, 639 (1906).

[5]) Möller, Ztschr. f. Elektr. 7, 797.

[6]) Böttger und Petersen, A. 160, 148 (1871).

[7]) E. Schmidt, J. pr. Ch. [2] 9, 266 (1874); Konstitution siehe bei Nölting und Worthmann, B. 39, 642 (1906).

[8]) D.R.P. 146848 und 157685 Bad.

[9]) Scholl und Kačer, B. 37, 4531 (1904).

[10]) Scholl, B. 37, 4427 (1904). Hier Darstellung des 1,3-Dinitro-2-aminoderivats beschrieben.

[11]) D.R.P. 126804 Höchst; siehe ferner D.R.P. 127780, 143804 Elb., 156803, 158076 Höchst.

[12]) v. Perger, B. 12, 1567 (1879); vgl. a. Bourcart, B. 12, 1418 (1879); Bull. soc. chim. [2] 33, 264 (1880).

[13]) D.R.P. 175024 Elb.

[14]) Kaufler und Imhoff, B. 37, 4716 (1904); D.R.P. 135634 Elb.

Auch Hydroxyle, mit deren intermediärem Auftreten bei der eben erwähnten Umwandlung der Sulfosäuren wohl zu rechnen ist, können gegen Aminreste ausgetauscht werden[1]), und schließlich in gewissen Fällen Nitrogruppen und Halogene, sei es mit oder ohne Hilfe eines Katalysators (Kupfer). Bezüglich dieser letzten beiden Reaktionen muß auf die reichhaltige Literatur verwiesen werden[2]).

Durch Reste aromatischer Amine lassen sich Hydroxyle von Oxyanthrachinonen ersetzen, wenn man die Oxyanthrachinone mit Arylaminen und einem Kondensationsmittel, Salz- oder Bor-säure, auf 160° oder auch ohne Kondensationsmittel auf 200° erhitzt[3]).

Sehr geeignet haben sich Aryl- oder Thioaryl-äther verschiedener Oxyanthrachinone und nach einem neuen Patent (D.R.P. 205 881 Elb.) auch Oxyanthrachinonalkyläther zum Austausch des Substituenten gegen Ammoniak-, Mono- und Di-alkylamin- sowie Arylaminreste erwiesen[4]). So gibt Erythroxyanthrachinonphenyläther mit Methylamin in Pyridinlösung α-Methylamino-, mit Anilin α-Anilino-anthrachinon[5]).

c) Ziemlich oft anwendbar ist ein synthetisches Verfahren, das substituierte Benzoylbenzoësäuren mit Hilfe wasserentziehender Mittel in Aminoanthrachinone verwandelt. So liefert die Dimethyl- und Diäthyl-aminobenzoylbenzoësäure mit konzentrierter Schwefelsäure bei 175° Dimethyl- bzw. Diäthylaminoanthrachinon, die Äthylbenzylamidobenzoylbenzoësäure (D.R.P. 114 197 der Soc. anonyme d. mat. col. et prod. chim. de St. Denis, Paris) Äthylbenzylamidoanthrachinon, die m-Amidobenzoylbenzoësäure (I) bei gleicher Behandlung α- und β-Aminoanthrachinon (II und III)[6]):

I (CO, H-, COOH, $NH_2$) $\xrightarrow{SO_4H_2}$ II (O, O, $NH_2$) $+ H_2O$

I (CO, H-, COOH, $-NH_2$) $\xrightarrow{SO_4H_2}$ III (O, O, $-NH_2$) $+ H_2O$

Eine ähnliche Kondensation erleiden substituierte Aminobenzylbenzoësäuren. Die Kondensationsprodukte ergeben oxy-

---

[1]) Liebermann u. Troschke, B. 8, 379 (1875); Liebermann, A. 183, 205 (1876); v. Perger, J. pr. Ch. [2] 15, 224 (1877); 18, 116 (1885); vgl. dagegen D.R.P. 167410 Elb. Man vergleiche ferner D.R.P. 62019, 68112, 72204 Elb., 77721 Bad., 79680 Elb., 90720, 94125 Bad., 97637 Elb., 158150 Bad., 175024 Elb., 181722 Elb.

[2]) Z. B. Bourcart, B. 12, 1419 (1879); Bull. soc. chim. [2] 33, 264 (1880); v. Perger, B. 12, 1566 (1879); R. E. Schmidt, B. 37, 66 (1904); E. Laubé, B. 39, 2245 (1906); 40, 3562 (1907); D.R.P. 89090, 101805 Elb., 108420 Höchst, 125578, 125698, 127439, 135634, 141296, 148767, 175024 Elb., 185546 Höchst.

[3]) D.R.P. 86150, 86539, 166433 Elb. [4]) D.R.P. 165728 Elb.

[5]) Die angezogene Patentschrift enthält eine Reihe von Beispielen.

[6]) D.R.P. 148110 Basler chem. Fabrik.

diert oder mit rauchender Schwefelsäure (von 30% Anhydridgehalt) behandelt ebenfalls substituierte Aminoanthrachinone[1]).

**d)** Mehr von theoretischer Bedeutung ist ein von Liebermann und Bollert[2]) benutztes Verfahren, um aus Acetylanthramin 2-Aminoanthrachinon zu gewinnen. Sie kochen zu diesem Zwecke Acetylanthramin (I) mit Chromsäure und Eisessig:

$$\text{(I)}-NHCOCH_3 \xrightarrow{CrO_3,\ CH_3COOH} \text{(II)}-NHCOCH_3$$

Das entstehende β-Acetaminoanthrachinon (II) geht bei der Verseifung in β-Aminoanthrachinon über.

Es bleibe nicht unerwähnt, daß man überraschenderweise ein oder mehrere Alkyle in die Amingruppe der Aminoanthrachinone einführen kann, wenn man diese oder ihre Derivate mit Halogenbenzolen bei Gegenwart von Metallsalzen — zweckmäßig unter Zusatz eines halogenwasserstoffbindenden Mittels — behandelt[3]).

Chlorierte Mono- und Di-aminoanthrachinone entstehen in einfacher und glatter Weise aus Mono- und Di-aminoanthrachinonen mit Sulfurylchlorid[4]). So gibt 2,6-Diaminoanthrachinon Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon, 1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinon Tetrachlor-1,5- und Tetrachlor-1,8-diaminoanthrachinon.

## 18. Amino-nitro-anthrachinone.

Die Aminonitroanthrachinone sind Ausgangsmaterial zur Darstellung von Polyamino-, Nitrooxy- usw. Anthrachinonen, und es kommen bei ihrer Darstellung verschiedene wichtige Umstände in Betracht.

**a)** Bei der direkten Nitrierung der Aminoanthrachinone muß die Aminogruppe geschützt werden, was durch Einführung verschiedener Reste in dieselbe erreicht werden kann. So läßt sich 1-Acetaminoanthrachinon glatt zum Acetamino-4-nitroderivat[5]), 1,5- und 1,8-Diacetaminoanthrachinon zu 4,8,1,5- und 4,5,1,8-Dinitrodiacetaminoanthrachinon nitrieren[6]).

Nitriert man statt der 1-Acetaminoverbindung das 1-Urethan des Anthrachinons, so entstehen neben dem 4-Nitroderivat sehr reichliche Mengen des 2-Nitroprodukts[7]). Diaminoanthrachinonurethan (1,8-Derivat) liefert das 2,4,5,7-Tetranitro-1,8-diaminoanthrachinonderivat[8]). Auch in anderen Fällen ist es von großem Einfluß auf den Eintritt der Nitrogruppe, welcher Rest mit der Aminogruppe des betreffenden Aminoanthrachinons verbunden ist. Während z. B. beim Nitrieren der Acetylverbindung oder der Oxaminsäure des 2-Aminoanthra-

---

[1]) D.R.P. 112297, 112913, 114198 Soc. an. d. mat. col. et prod. chim. de St. Denis, Paris.
[2]) Liebermann und Bollert, A. 212, 61 (1882); B. 15, 229 (1882).
[3]) D.R.P. 175069 Elb. [4]) D.R.P. 158951 Bad.
[5]) D.R.P. 125391 Elb.; vgl. a. Nölting und Worthmann, B. 39, 643 (1906) über 1-Amino-4-nitroanthrachinon.
[6]) D.R.P. 127780 Elb.; vgl. a. D.R.P. 126804, 127341 Höchst.
[7]) D.R.P. 167410 Elb. [8]) D.R.P. 171588 Elb.

chinons p-Nitroderivate entstehen, gibt das entsprechende Urethan hauptsächlich o-Nitroverbindungen[1]), nämlich 2-Amino-1-nitro- und 2-Amino-3-nitro-derivat, die bei weiterer Nitrierung (mit einem Überschuß von Salpetersäure) in 1,3-Dinitro-2-aminoanthrachinonderivat übergehen[2]). Aus dem Urethan des 1,5-Diaminoanthrachinons erhält man durch Nitrieren und Verseifen das 1,5-Diamino-2,6-dinitro-[3]) und weiterhin das 2,4,6,8-Tetranitro-derivat[4]). Die Nitrogruppen sind also zunächst wieder in o-Stellung zu den Urethanresten eingetreten[5]).

*Durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,50—1,52 vermag man die Aminoanthrachinone in Nitramine überzuführen*, die dann direkt nitriert werden können. So entstehen nach *Scholl*[6]) beim Nitrieren von 2-Aminoanthrachinon ein Mononitro- und ein Dinitro-nitraminoanthrachinon. Durch mehrstündiges Turbinieren mit Phenol und Schwefelsäure wird die Nitramingruppe in die Aminogruppe verwandelt.

*Sekundäre und tertiäre Alkylderivate der Aminoanthrachinone lassen sich* im Gegensatz zu den primären Aminoderivaten *mit Salpetersäure* verschiedenster Konzentration — auch in Eisessig gelöster oder mit Nitriersäure — *leicht im Kern nitrieren*. Die tertiären Verbindungen spalten dabei oft ein Alkyl ab und geben sekundäre Derivate[7]).

**b)** *Auch die partielle Reduktion von Polynitroanthrachinonen stellt unter Umständen einen Weg vor, zu Aminonitroanthrachinonen zu gelangen.* So gewinnt man das 1-Amino-5-nitroanthrachinon durch Erhitzen des 1,5-Dinitroderivats mit Dimethylanilin[8]). Beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in granatroten Prismen aus. Ganz analog erhält man aus dem 1,8-Dinitroderivat das 1-Amino-8-nitroanthrachinon[9]).

## 19. Nitro-oxyanthrachinone.

*Von den Methoden zur Darstellung der Nitrooxyanthrachinone seien hier nur die der direkten Nitrierung besprochen.*

**a)** *Erythroxyanthrachinon, mit etwa der vierfachen Menge Salpetersäure von 42° Bé erhitzt, liefert 2,4-Dinitro-1-oxyanthrachinon*[10]).

**b)** *Nitriert man Alizarin in rauchender Schwefelsäure mit Salpetersäure, so erhält man α-Nitroalizarin*, während in konzentrierter Schwefelsäure fast nur β-Derivat gewonnen wird:

Alizarin (O, OH, —OH, O) $\xrightarrow[+ NO_3H]{\text{rauch. } SO_4H_2}$ α-Nitroalizarin (O, OH, —OH, O, $NO_2$);

[1]) D.R.P. 167410 Elb. [2]) D.R.P. 171588 Elb.
[3]) D.R.P. 167410 Elb. [4]) D.R.P. 171588 Elb.
[5]) Über Darstellung von Dioxaminoverbindungen der Diaminoanthrachinone siehe D.R.P. 158076 Höchst.
[6]) R. Scholl, B. 37, 4431 (1904). [7]) D.R.P. 156759 Elb.
[8]) D.R.P. 147851 Elb.; vgl. D.R.P. 160169 Elb.
[9]) D.R.P. 147851 Elb.; vgl. a. D.R.P. 156803 Höchst.
[10]) D.R.P. 183332 Höchst.

O OH O OH
— OH konz. $SO_4H_2$ + $NO_3H$ → — OH — $NO_2$
O O
Alizarin β-Nitroalizarin

**c)** Auch durch Nitrieren von Alizarinacetat, -benzoat und -arseniat gewinnt man die α-Verbindung[1]. Bei der Einwirkung der Salpetersäure oder salpetrigen Säure auf trocknes oder in Schwefelsäure, Eisessig, Nitrobenzol, Ligroin gelöstes bez. suspendiertes Alizarin entsteht wieder das β-Derivat.

**d)** β-Nitroverbindungen bilden sich auch bei der Nitrierung der Borsäureester der färbenden Oxyanthrachinone, wie Alizarin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin und Chinalizarin[2], während die Borsäureester der nichtfärbenden fast ausschließlich α-(p-)Nitro- bez. -Dinitroderivate ergeben, so Erythroxyanthrachinon, Chrysazin, Anthrarufin[3]. Die Aryläther der α-Oxyanthrachinone ergeben bei der Nitrierung ebenfalls glatt p-Nitroderivate[4], und die Nitrierung verläuft wesentlich einheitlicher als die der betreffenden Oxyanthrachinone selbst[5]. So gibt Chrysazindiphenyläther glatt p-Dinitrochrysazin (nach Verseifung des Nitrierungsprodukts)[6].

**e)** Durch Einwirkung nur eines Äquivalents Salpetersäure auf Chrysazindimethyläther während 24 Stunden in der Kälte kann man den Mononitroäther gewinnen, der leicht in Nitrochrysazin übergeführt werden kann[7]. Zum Abspalten der Methyle wird mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure (60° Bé) drei Stunden lang auf 120—130° erhitzt.

### 20. Die Sulfosäuren

der Anthrachinone und Anthrachinonderivate lassen den Chinoncharakter stark in den Hintergrund treten und sind daher hier nicht behandelt. Eine ausführliche Zusammenstellung, 114 Vertreter dieser Klasse umfassend, von J. Goldberg und H. Friedmann, findet sich in der Zeitschrift „Die chemische Industrie“ als Beilage der Hefte 15—21 (August bis November 1909). Vgl. auch Sulfosäuregruppe.

### 21. Andere mehrkernige Chinone.

Allgemein anwendbare Methoden zur Darstellung der höheren mehrkernigen Chinone sind bis jetzt nicht vorhanden. Die Darstellung paßt sich vielmehr den jedesmal vorliegenden Verhältnissen an.

Acenaphtenchinon erhält man durch Oxydation von Acenaphten in Eisessig mittels Chromsäure oder chromsauren Kalis[8]:

$CH_2$-$CH_2$ → CO - CO
Acenaphten Acenaphtenchinon

---

[1] D.R.P. 66811, 70515, 74212 Höchst, 74598 Elb.
[2] D.R.P. 74562 Elb. [3] D.R.P. 163042 Elb. [4] D.R.P. 170728 Elb.
[5] D.R.P. 170728 Elb. [6] D.R.P. 170728 Elb. [7] D.R.P. 193104 Höchst.
[8] Graebe und Gfeller, B. 25, 654 (1892); Graebe und Veillon, B. 20, 659 (1887).

Die Ausbeute ist jedoch gering (ca. 15 % des angewandten Acenaphtens) und wird am besten, wenn man die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur und in kurzer Zeit vor sich gehen läßt.

Aus Pyren gewinnt man auf ähnliche Weise, mit Eisessig und Chromsäure, das Pyrenchinon[1]), dem Struktur I oder II zukommt[2]):

I II

Pyrenchinon

Über Darstellung von Chrysochinon[3]) aus Chrysen siehe nähere Angaben (Vorschrift) 2. Bd. S. 49 dieses Werkes.

Ganz in derselben Weise entstehen unter dem Einflusse von Chromsäure in Eisessig aus Picen das Picenchinon[4]), aus Fluoranthen das Fluoranthenchinon.

Ein vielkerniges Chinon, das Dinaphtanthratrichinon, entsteht durch Kernsynthese, beim Erhitzen von Hydronaphtochinonkarbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure[5]):

$\xrightarrow{2\,SO_4H_2}$ $+ 2\,SO_2 + 6\,H_2O$,

Dinaphtanthratrichinon

ein Dinaphtanthrachinon beim Erhitzen von $\alpha$-Naphtol mit Oxal- und Schwefelsäure[6]):

$2 \ldots + 2\,C_2O_4H_2 = \ldots + 2\,CO_2 + 4\,H_2O$

Dinaphanthrachinon

Ein Dioxy-naphtanthra-dichinon bildet sich beim Erhitzen von Hydronaphtochinonnatrium mit Kohlensäure im Druckkessel[7]).

Kernsynthetisch kann wiederum das Acenaphtanthrachinon erhalten werden, indem man o-Acenaphtoylbenzoësäure mit Phosphorpentachlorid

[1]) Graebe, B. 3, 742 (1870); A. 158, 285 (1871).

[2]) Über die Struktur vergleiche man Bamberger und Philip, A. 240, 160 (1887) und Liebermann und Witt, B. 20, 2444 (1887).

[3]) Liebermann, B. 3, 152 (1870); A. 158, 309 (1871); s. a. E. Schmidt, J. pr. Ch. 9, 284 (1874); Graebe, B. 7, 784 (1874); Liebermann und Witt, B. 20, 2442 (1887); Japp und Streathfield, J. Chem. Soc. 41, 157; B. 15, R. 1451 (1882).

[4]) Bamberger und Chattaway, B. 26, 1751 (1893); A. 284, 52 (1894).

[5]) Russig, J. pr. Ch. [2] 62, 48 (1900).

[6]) Grabowski, B. 4, 661, 725 (1871); Hönig, M. 1, 251 (1880).

[7]) Russig, J. pr. Ch. [2] 62, 45 (1900).

erhitzt (200°)[1]. (Konzentrierte Schwefelsäure sowie Phosphorpentoxyd erwiesen sich unbrauchbar.)

$CH_2$-$CH_2$ COOH $\xrightarrow{-H_2O}$ $CH_2$-$CH_3$ =O O=

Acenaphtoylbenzoësäure Acenaphtanthrachinon

Über **Cörulignon** siehe 2. Bd. S. 71, über **Alizarinblauchinon** 2. Bd. S. 50 dieses Werkes.

## 22. Kampherchinon.

Als besondere Methode stellt sich die Bereitung des — vom Chinontypus übrigens stark abweichenden — Kampherchinons nach Claisen[2] dar. Man geht vom Kampher aus, den man mittels Natriumäthylats oder bequemer und besser mit Natrium und Isoamylnitrit in Isonitrosokampher bez. dessen Natriumderivat verwandelt:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_2 \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ CH_2 - C —— CO \\ \quad\;\; CH_3 \end{array} + NOOC_5H_{11} + C_2H_5ONa = \begin{array}{l} CH_2 - CH - C = N - ONa \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ CH_2 - C —— CO \\ \quad\;\; CH_3 \end{array} + C_5H_{11}OH + C_2H_5OH$$

Kampher Isonitroso-kamphernatrium

Der Isonitrosokampher geht mit salpetriger Säure in das Kampherchinon über:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH - C = NOH \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ CH_2 - C —— CO \\ \quad\;\; CH_3 \end{array} + NOOH = \begin{array}{l} CH_2 - CH - CO \\ \quad CH_3\cdot C\cdot CH_3 \\ CH_2 - C —— CO \\ \quad\;\; CH_3 \end{array} + N_2O + H_2O$$

Isonitroso-kampher Kampherchinon

**Darstellung von Isonitrosokampher.** Je 102 g Kampher (auch größere Mengen können bei sorgfältiger Kühlung auf einmal verarbeitet werden) werden in einem geräumigen Rundkolben in 500 ccm trocknen Äthers gelöst und 15,2 g drahtförmiges Natrium zugegeben. Zu dem gut mit Eiswasser gekühlten Kolbeninhalt fügt man zunächst eine kleine Quantität des Amylnitrits, dessen anzuwendende Gesamtmenge 78 g beträgt. Sofort färbt sich die Lösung gelb, ein leichtes Aufschäumen findet statt, und wenn so die Reaktion eingeleitet ist, kann die weitere Menge des Amylnitrits in größeren Portionen zugesetzt werden, nur muß andauernd sorgfältig gekühlt und nach jedesmaligem Zufügen des Nitrits tüchtig umgeschüttelt werden. Nach 15—20 Minuten ist die Reaktion beendigt; die Mischung, in welcher sich ein Teil des entstandenen Natriumnitrosokampfers fest abgeschieden hat, wird noch einige Stunden stehen gelassen, dann mit Eiswasser versetzt, worin sich das Natriumsalz mit rotgelber Farbe auflöst. Nachdem man die getrennte wäßrige Lösung zur Ent-

---

[1] Graebe und Perutz, A. 327, 102 (1903).

[2] L. Claisen und O. Manasse, B. 22, 530 (1889); A. 274, 73, 84 (1893); vgl. u. a. Angeli, G. 24, II, 321 (1894); Lapworth, J. Chem. Soc. 69, 322 (1896); Manasse und Samuel, B. 31, 3259 (1898); Bredt, Rochussen und Monheim, A. 314, 388 (1900); Lapworth und Chapman, J. Chem. Soc. 79, 380 (1901).

rnung von Kampher und Borneol noch einige Male mit Äther ausgeschüttelt und schließlich en gelösten Äther durch einen Luftstrom verjagt hat, versetzt man sie so lange mit verünnter Essigsäure, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Die Ausbeute an diesem ohprodukt beträgt ungefähr 40 % vom Gewicht des angewandten Kamphers. Der kristallische, gewöhnlich etwas ins Gelbliche gefärbte Niederschlag wird abgesaugt und durch mkristallisieren gereinigt, bis er den Schmelzpunkt 152—154° zeigt. Am besten löst man ı der Siedehitze in Ligroin (Sdp. 70—100°), zweckmäßig unter Zusatz von etwas Benzol, der in verdünntem Methylalkohol.

**Darstellung von Kampherchinon aus Isonitroso-kampher.** Je 9 g Isonitrosoampher, in 15 ccm Eisessig gelöst, werden ganz allmählich mit einer Lösung von 4 g atriumnitrit in dem doppelten Gewichte Wasser versetzt. Bei dem Zusatze der ersten ropfen nimmt die Flüssigkeit eine braunrote Färbung an. Operiert man vorsichtig und erteilt durch Umschwenken des Kolbens das Nitrit gleichmäßig, so verschwindet letzteres, hne sich durch das Auftreten salpetriger Dämpfe bemerkbar zu machen. Nach kurzer Zeit eginnt sich die Lösung zu erwärmen, die dunkelbraunrote Färbung geht in eine gelbgrüne ber, und die bis dahin mäßige Gasentwicklung wird ziemlich lebhaft; einer zu starken rhitzung muß durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in Wasser vorgebeugt werden. ach einiger Zeit mäßigt sich die Reaktion und kann durch kurzes Erhitzen über freier lamme zu Ende geführt werden. Wenn keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist, kühlt an ab und versetzt mit viel Wasser, worauf das Chinon sich als ein goldgelber kristallischer Niederschlag abscheidet. Man erhält leicht Ausbeuten von 50 % und mehr gegenber der berechneten.

Mit weniger guter Ausbeute erhält man das Chinon durch Behandlung on Isonitrosokampher mit konzentrierter Natriumbisulfitösung[1]) oder durch Oxydation von Kamphokarbonsäure[2]). ie Spaltung mit Bisulfit verläuft in folgender Weise:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C=NOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + NaHSO_3 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C=N-SO_3Na \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + H_2O$$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C=N-SO_3H \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + 2H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + (NH_4)HSO_3$$

## B. Erkennungs- und Bestimmungsmethoden.

### I. Allgemeines.

1. *Wie die meisten Ketone, so sind auch die Chinone, besonders die icht hydroxylierten, sehr empfindlich gegen Alkalien*[3]*), dagegen beständig egen Säuren, selbst gegen kalte starke Salpetersäure*[4]*).* (In der Wärme wird hinon von Salpetersäure in Oxalsäure und Kohlensäure, daneben vielleicht in initrophenole[5]) verwandelt.) Alkylamidochinone zeigen Säuren gegenüber basche Eigenschaften, nicht aber die Anilidochinone, deren Anile hingegen wieder hwach basisch sind.

2. *Besonders leicht lassen sich die meisten Chinone reduzieren,* so urch naszierenden Wasserstoff verschiedenster Darstellung, Jodwasserstoff, alkoolisches Schwefelammonium, Zinkstaub und Eisessig usw. Intermediär entehen dabei Chinhydrone von oft charakteristischer Farbe. (Vgl. 2. Bd. S. 155 f.)

[1]) Claisen, A. 274, 84 (1889); man vgl. v. Pechmanns Arbeiten über die Spaltung on Isonitrosoketonen mit Bisulfitlösung, B. 20, 2539, 2904, 3163 (1887) usw.

[2]) Aschan, B. 27, 1446 (1894).

[3]) Kehrmann, J. pr. Ch. 40, 257 (1889); B. 22, R. 744 (1889).

[4]) Liebermann, B. 10, 2179 (1877); Nietzki, A. 215, 137 (1882).

[5]) Sestini, G. 32, I, 322 (1902).

3. *Chinon geht sehr leicht beim Erwärmen mit Natriumacetatlösung in Chinhydron und Hydrochinon über*[1]. Unlösliche Chinone lassen sich nicht selten in Suspension reduzieren. So geht in Eisessig suspendiertes 1,2-Anthrachinon bei der Behandlung mit Zinkstaub in 1,2-Anthrahydrochinon über[2]. Über Reduktion mittels Hydroxylamin und Hydrazinen vergleiche man unten.

4. *In alkalischer Lösung absorbiert Chinon Luftsauerstoff und bildet Tannomelansäure.* Auch β-Naphtochinon nimmt in alkalischer Lösung Sauerstoff auf. *Manche Chinone der Benzolreihe entwickeln aber auch selbst oxydierende Eigenschaften.* Unter Umständen vermag sogar ein Chinon ein anderes zu erzeugen. Vermischt man die lauwarmen, wäßrigen Lösungen von Thymohydrochinon und Chinon, so scheidet sich unter Bildung von Hydrochinon augenblicklich Thymochinon aus[3]. Auch Tri- und Tetrachlorhydrochinon sowie Phenanthrenchinon werden von Benzochinon zu den entsprechenden Chinonen oxydiert[4], ja selbst Amidothymol zu Thymochinon[5]. Das sonst als Oxydationsmittel manchmal gebrauchte Chloranil verwandelt dagegen Amidothymol in einen roten Farbstoff[6]. Chloranil, Tolu- und Thymochinon oxydieren Amidophenole, wahrscheinlich alle mit m- oder p-ständiger Aminogruppe[7], indem sie selbst in Hydrochinone übergehen. Chloranil kann zur Oxydation von Leukobasen zu Farbstoffen dienen[8]. (Vgl. auch 2. Bd. S. 48 f.)

*Im Licht oxydiert das Chinon sogar Weingeist, Isopropylalkohol und Ameisensäure,* indem es sich in Hydrochinon verwandelt. Glyzerin, Erythrit, Mannit, Dulzit und Glykose oxydiert es unter Übergang in Chinhydron[9].

5. *Nach Astre*[10] *besitzt das Chinon zwei durch Kalium vertretbare Wasserstoffatome.*

6. *Das Phenanthrenchinon vermag ein Nitrat zu bilden*[11], *während das 3-Nitroderivat diese Eigenschaft einbüßt*[12].

7. *Die mehrkernigen Chinone sind im allgemeinen weniger reaktiv und empfindlich als die einkernigen*[9]. Von den Chinonen der Benzolreihe ist als sehr wenig reaktiv das Diisoamylchinon zu erwähnen, das von Alkalien, Chlorkalk, Anilin, Phenylhydrazin, Bromwasserstoff in Chloroform, Hydroxylamin bei 180°, kochendem Essigsäureanhydrid und Phenylzyanat nicht angegriffen wird, auch auf keine Weise ein Chinhydron liefert[13].

## II. Farbenreaktionen.

1. *Fast alle Chinone sind gefärbt,* o-chinoide stets intensiver als die entsprechenden p-chinoiden (Meisenheimer und Patzig). Folgende Zusammenstellung[14] gibt einige Beispiele:

---

[1] Hesse, A. 220, 367 (1883). [2] Lagodzinski, B. 36, 4020 (1903).
[3] Biltris, Bull. acad. roy. Belg. [3] 35, 44—67; C. 1898, I, 887.
[4] Valeur, A. ch. [7] 21, 552 (1900).
[5] Zincke und Hebebrand, A. 226, 74 (1884).
[6] Sutkowski, B. 19, 2316 (1886).
[7] Zincke und Hebebrand, A. 226, 61 (1884).
[8] D.R.P. 11412 Höchst. [9] Ciamician u. Silber, R. A. L. [5] 10, I, 93.
[10] Astre, C. r. 121, 559 (1895).
[11] Kehrmann und Matthisson, B. 35, 345 (1902).
[12] J. Schmidt und A. Kämpf, B. 35, 3119 (1902).
[13] Koenigs und Mai, B. 25, 2653 (1902).
[14] Meisenheimer und Patzig, B. 39, 2526 (1906).

| | o | p |
|---|---|---|
| Chinone | rot | gelb |
| Salze der Dioxime | rot | gelb |
| Salze der Nitrophenole | rot | gelb |
| Salze der Dihydro-dinitrobenzole | tiefblauviolett | gelbbraunrot |

2. *In vielen Fällen geben die Chinone mit konzentrierter Schwefelsäure :harakteristische Färbungen.* Das gewöhnliche Chinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rein gelb, gibt aber bald braunvioletten Niederschlag. $\alpha$-Naphto-:hinon löst sich ebenfalls gelb, die Lösung wird aber in einem Tage grün. $\beta$-Naphtochinon löst sich mit grünlicher Farbe. Beim Erhitzen tritt Farbumschlag ein und Bildung grünblau bis braun färbender Farbstoffe[1]). Methoxychinon löst sich tiefblau, Oxythymochinon purpurrot, p-Dianilinochinon fuchsinrot, Dichlor-liaminochinon violettrot (durch Zuzatz von wenig Wasser blau, dann weinrot verdend), p-Dichlordianilinochinon blauviolett, 3,6-Dichlor-2-anilinochinon tief-ndigoblau, 3,5-Dichlor-2-anilino-chinon blauviolett, Naphtazarin fuchsinrot usw.

3. *Andere charakteristische Färbungen entstehen mit Alkalien.* So färbt ich Toluchinon mit Alkali braun, Tetrabrom-o-chinon, Brom- und Tribrom-p-hinon grün. Die Lösungen der beiden letzten werden bald schwarzbraun. Nitrochinon löst sich in Alkalien braunviolett, Chloranilsäure intensiv violett (in Vasser violettrot), Oxythymochinon purpurfarben, $\alpha$-Naphtochinon rötlichbraun, uglon purpurrot. Naphtazarin und Isonaphtazarin lösen sich kornblumenblau n Natronlauge.

4. Bromanilsäure *löst sich in Wasser und in Alkohol* purpurrot, *in Äther* elb. Das p-Benzochinon bläut *Guajakharzlösung* und ebenso *angesäuerte odkalilösung.* Auf der letztgenannten Erscheinung beruht ein unten angegebenes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Chinons.

5. Manchmal sind die *Chinhydrone zur Charakterisierung der zu-ehörigen Chinone gut geeignet.* Chinon liefert ein grünes, Toluchinon ein tahlblaues Chinhydron usw.

6. *Haben die Chinone Farbstoffcharakter,* wie das Naphtazarin und iele Anthrachinonderivate, *so lassen sie sich naturgemäß durch Ausfärben on Zeugen charakterisieren.* Nach der Lieberman-Kostaneckischen egel[2]) haben von den ausschließlich hydroxylierten Anthrachinonen nur die-enigen wirkliche Färbeeigenschaften, die wenigstens zwei Hydroxyle in Ortho-tellung zueinander enthalten, und zwar ist die 1,2-Stellung (Alizarinstellung) im esentlichen Bedingung. So färben z. B. Alizarin, Anthragallol, Purpurin (1,2-Dioxy-, 1,2,3- und 1,2,4-Trioxy-anthrachinon), nicht aber Purpuroxanthin, Anthra-ıfin, Anthraflavinsäure (1,3-, 1,5- und 2,6-Dioxyanthrachinon).

7. *Reaktion auf Chinon*[3]). Eine wäßrige Chinonlösung färbt sich mit —2 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Hydrocörulignon sofort gelbrot

[1]) D.R.P. 113336.

[2]) Liebermann und Kostanecki, B. 18, 2145 (1885); A. 240, 246 (1887); siehe iebermann, B. 34, 1562 (1901); 35, 1490 (1902); Buntrock, B. 34, 2344 (1901).

[3]) Liebermann, B. 10, 1615 (1877).

und scheidet unter Entfärbung stahlblau schillernde Nadeln von Cörulignon ab. (Nachweis von 5 mg Chinon in 1 l Wasser.)

8. *Reaktion auf Phenanthrenchinon*[1]. Man versetzt 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Eisessig mit 1 ccm rohem thiotolenhaltigem Toluol und tröpfelt unter Abkühlen und Schütteln 4 ccm Vitriolöl hinzu. Nach einigen Minuten gießt man etwas der blaugrünen Flüssigkeit in Wasser und schüttelt mit Äther. Der Äther färbt sich intensiv rotviolett.

9. *Reaktion auf Anthrachinon nach Liebermann.* Man löst die Substanz in 1—2 Tropfen Natronlauge, setzt etwas Wasser und Zinkstaub zu und kocht. Es tritt intensive Rotfärbung ein.

*Reaktion auf Anthrachinon nach Claus*[2]. Man gibt zu der Substanz etwas Natriumamalgam und wasser- sowie alkoholfreien Äther, schüttelt um und gibt einige Tropfen Wasser zu. Es entsteht Rotfärbung, die beim Schütteln infolge Luftzutritts verschwindet. Übergießt man das Gemenge von Anthrachinon und Amalgam mit absolutem Alkohol, so tritt grüne Färbung ein, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet.

10. *Für o-Chinone kommt eine Farbenreaktion von Bamberger*[3] *in Betracht, die allerdings auch für 1,2-Diketone gilt.* Man löst eine Spur der Substanz in Alkohol und fügt zur heißen Lösung einen Tropfen Alkalilauge, wobei man den Zutritt der Luft möglichst verhindert. Es tritt eine dunkelrote, bei konzentrierten Lösungen fast schwarze Färbung auf, die beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet. So geben z. B. Phenanthren-, Reten-, Dibromreten-, Chrysen-chinon, aber auch z. B. Dibenzil die Reaktion. Ein negatives Resultat ist nicht immer als Beweis gegen das Vorhandensein zweier Karbonyle in o-Stellung anzusehen. Denn die untersuchte Substanz wird unter Umständen durch die Einwirkung des alkoholischen Alkalis unter Trennung der Karbonyle zersetzt.

11. *Fuchsinschweflige Säure wird durch Chinon nicht gefärbt*[4].

## III. Einzelne Reaktionen der Chinone.

*1. Verhalten der Chinone gegen Chlor- und Brom-wasserstoff.* Chinone werden trotz ihrer relativ großen Beständigkeit gegen Säuren leicht von solchen Säuren angegriffen, die Reduktionsmittel sind, so von der schwefligen Säure, dem Jodwasserstoff, Karbonthiol- und Xanthogensäuren, Thioschwefel- und Thiokohlensäure, Rhodanwasserstoff und Blausäure[5]. Eigentümlicherweise zeigen hier auch Chlor- und Bromwasserstoff reduzierende Eigenschaften. Sie addieren sich zunächst an das Chinon[6]. Die Addition findet nach Posner[7] an die Endpunkte eines der beiden konjugierten Systeme im Chinon statt, und es entsteht durch darauffolgende Wanderung von Wasserstoff ein Halogenhydrochinon, z. B.:

---

[1] Laubenheimer, B. 8, 224 (1875); Victor Meyer, B. 16, 1624 (1883).
[2] Claus, B. 10, 927 (1877).
[3] Bamberger, B. 17, 455 (1884); B. 18, 865 (1885).
[4] J. G. Schmidt, B. 14, 1851 (1881).
[5] Valeur, C. r. 129, 552 (1899); C. C. 1899 II 906.
[6] Vgl. Wöhler, A. 51, 155 (1844); E. Sarauw, A. 209, 99 (1881); Carstanjen, J. pr. Ch. [2] 23, 430 (1881); Clark, Am. Ch. J. 14, 553; B. 26, R. 545, 546 (1893).
[7] Posner, A. 336, 108 (1904).

HCl → Umlagerung →

Chlorhydrochinon

Leicht gelingt z. B. die Anlagerung einer Molekel Chlorwasserstoff an Chinon durch Einleiten des Gases in eine Chloroformlösung von Chinon. Verdünnte wäßrige Salzsäure wirkt nicht ein, konzentrierte erzeugt hingegen ebenfalls Chlorhydrochinon.

Unter andern Bedingungen findet eine Addition von zwei Molekeln Chlorwasserstoff statt. Es entsteht ein Hydrochinondichlorid, das von noch nicht in Reaktion getretenem Chinon zu Dichlorhydrochinon oxydiert wird, wobei sich das Chinon in Hydrochinon verwandelt:

+ 2 HCl → − 2 H →

Hydrochinon-dichlorid Dichlor-hydrochinon

Je nach den Reaktionsbedingungen verläuft also die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinon entweder nach Gleichung I oder II.

I. 1 Chinon + 1 Chlorwasserstoff = 1 Chlorhydrochinon.

II. 2 Chinon + 2 Chlorwasserstoff = 1 Dichlorhydrochinon + 1 Hydrochinon.

Leitet man Bromwasserstoff in eine Chloroformlösung von Chinon, so entsteht Chinhydron und weiterhin hauptsächlich Dibromhydrochinon neben etwas Bromhydrochinon.

Unter geeigneten Bedingungen können auch Amidochinone Halogenwasserstoff unter Bildung von halogenierten Amidohydrochinonen aufnehmen; so geht Acetaminochinon in Chloracetaminohydrochinon über[1]). Über Chlordianilidochinon vergleiche man Niemeyer[2]). Die Dianilidochinone und ihre Analoga werden indessen durch wäßrigen Chlor- und Bromwasserstoff noch in anderer Weise verändert, indem ein oder beide Aminreste durch Hydroxyl ersetzt werden.

Über *Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Chinon* siehe Levy und Schultz[3]).

*2. Verhalten gegen Jodwasserstoff.* Jodwasserstoff reduziert Chinon zunächst zu Chinhydron, dann zu Hydrochinon. Der Jodwasserstoff wird zu Jod oxydiert. Über die hierauf begründete Methode zur Bestimmung des Chinons vgl. S. 1007. (Vgl. ferner über die Oxydation von Jodwasserstoff durch Chinon Levy und Schultz[4]).)

Anderen Chinonen gegenüber ist das Verhalten des Jodwasserstoffs komplizierter. (Siehe z. B. die Einwirkung von Benzol-Jodwasserstoff auf Anthrachinon[5]), auf Chrysazin, Chinizarin und Alizarin[6]),

[1]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. Ch. 40, 480 (1889).
[2]) Niemeyer, A. 228, 336 (1885).
[3]) Levy und Schultz, A. 210, 133 (1881); B. 15, R. 372 (1882).
[4]) Levy und Schultz, A. 210, 142 (1881).
[5]) Liebermann, Glawe und Lindenbaum, B. 37, 3342 (1904).
[6]) Liebermann, Glawe und Lindenbaum, B. 37, 3343 (1904); Liebermann und Mamlock, B. 38, 1784 (1905).

von Eisessig-Jodwasserstoff auf Anthrachinon, Alizarin und Phenanthrenchinon[1].) $\alpha$-Naphtochinon geht beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in Hydro-$\alpha$-naphtochinon über[2]).

*3. Verhalten gegen schweflige Säure.* Viele Chinone werden durch schweflige Säure zu Hydrochinonen reduziert, so fast alle Chinone der Benzolreihe, $\beta$-Naphtochinon, Phenanthrenchinon, nicht aber Anthrachinon. $\alpha$-Naphtochinon wird von wäßriger schwefliger Säure ebenfalls wenig angegriffen.

*4. Verhalten gegen Blausäure.* Als Diketone sollten die Chinone zur Anlagerung von zwei Molekeln Blausäure an die Karbonyle befähigt sein. Nach Arbeiten von Harries[3]) und seinen Schülern sowie von Posner[4]) scheint aber die dem Karbonyl eines ungesättigten Ketons benachbarte Doppelbindung leichter zu addieren als das Karbonyl. Die beim Chinon beobachteten Additionsvorgänge entsprechen dem auch bezüglich der Blausäure.

S. Levy und G. Schultz[5]) fanden, *daß fertige Blausäure auf Chinon nicht einwirkt.* Michael und Palmer[6]) beobachteten indessen, daß Chinon in alkoholischer Lösung mit naszierender Blausäure reagiert, allerdings nur eine Reduktion erleidet. Die Reduktion des Chinons setzt aber eine Umwandlung der Blausäure voraus. Thiele und Meisenheimer[7]) finden dementsprechend, daß naszierende Blausäure in alkoholischer Lösung neben Hydrochinon ein o-Dizyanhydrochinon erzeugt (dessen Konstitution aus seiner Umwandlung in p-Dioxyphtalimid hervorgeht):

Chinon (O, O) + 2HCN + Chinon (O, O) = Hydrochinon (OH, OH) + Dizyanhydrochinon (OH, OH, – CN, – CN)

Dizyan-hydrochinon

Die Einwirkung der Blausäure entspricht also der Einwirkung von zwei Molekeln Chlorwasserstoff auf Chinon mit dem Unterschied, daß der Chlorwasserstoff para-Dihalogenhydrochinon, der Zyanwasserstoff aber ortho-Dizyanhydrochinon bildet.

Monochlorchinon liefert mit Blausäure ebenfalls Dizyanhydrochinon[8]).

Phenanthrenchinon — bei welchem die den Karbonylen benachbarten Doppelbindungen aromatische sind — gibt nach Japp und Miller[9]) mit wäßriger Blausäure dagegen normalerweise ein Dizyanhydrin, während Michael und Palmer[10]) eine andere Verbindung beobachteten.

---

[1]) K. Lagodzinski, B. 38, 2301 (1905). [2]) C. Groves, A. 167, 357 (1873).

[3]) Harries, B. 30, 230, 2726 (1897); B. 31, 1371 (1898); B. 32, 1315 (1899); A. 330, 185 (1904).

[4]) Posner, B. 34, 1395 (1901); B. 35, 799 (1902); vgl. ferner Posner, B. 32, 2801 (1899); B. 33, 2983 (1900); B. 34, 1395, 2643 (1901); B. 35, 493, 799 (1902); B. 36, 4305 (1903).

[5]) S. Levy und G. Schultz, A. 210, 143 (1881); B. 15, R. 372 (1882).

[6]) Michael und Palmer, Am. Ch. J. 7, 189; B. 18, R. 701 (1885).

[7]) Thiele und Meisenheimer, B. 33, 675 (1901); s. a. Thiele und Günther, A. 349, 45 (1906) sowie D.R.P. 117005 der Farbenf. vorm. F. Bayer & Co., C. C. 1901, I, 236. [8]) Thiele und Günther, A. 349, 48 (1906).

[9]) Japp und Miller, B. 16, 2417 (1883).

[10]) Michael und Palmer, Am. Ch. J. 7, 189 (1885—1886); B. 18, R. 701 (1885).

**Darstellung von o-Dizyanhydrochinon.** 20 g Chinon werden in 600 ccm Alkohol gelöst und mit 25 ccm vorher mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dann trägt man bei Zimmertemperatur (Kühlung) allmählich konzentrierte Zyankaliumlösung ein, bis die Flüssigkeit, welche braun geworden ist, grüne Fluoreszenz zeigt und alkalisch reagiert. Darauf macht man wieder schwefelsauer und destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck möglichst vollständig ab. Aus dem Rückstande fällt beim Versetzen mit Wasser das Dizyanhydrochinon in bräunlichen Blättchen, die aus Wasser mit Tierkohle umkristallisiert werden. Die Mutterlaugen enthalten reichlich Hydrochinon. Ausbeute an reinem Dizyanhydrochinon über 70 % der theoretischen.

**Darstellung von Phenanthrenchinon-dizyanhydrin.** Fein gepulvertes Phenanthrenchinon wird mit einem großen Überschuß von 30 %iger wäßriger Blausäure übergossen und das Gemisch von Zeit zu Zeit geschüttelt. Das Chinon nimmt allmählich eine zinnoberrote Farbe an, dabei geht es zum Teil in Lösung. Bald erfolgt aber die Ausscheidung haarfeiner weißer Nadeln. Sobald dieser Punkt eintritt, gießt man zur Entfernung unangegriffenen Chinons schnell durch ein Faltenfilter, wobei sich im Filtrat das Reaktionsprodukt in Gestalt großer Nadelbüschel abscheidet. Es wird abfiltriert, über Schwefelsäure getrocknet, dann mit Chloroform gewaschen und abermals getrocknet.

*5. Verhalten der Chinone gegen Rhodanwasserstoff.* Rhodanwasserstoff bildet mit Chinon vermutlich primär Rhodanhydrochinon, das aber durch Wasseranlagerung, wie dies für ähnliche Rhodanide bekannt ist[1]), in ein Thiokarbonat übergeht[2]):

$$\text{Chinon} \xrightarrow{HSCN} \text{(OH)}_2C_6H_3-S\cdot CN \xrightarrow{H_2O} \text{(OH)}_2C_6H_3-S\cdot CONH_2$$

α- und β-Rhodananthrachinon erhält man aus α- und β-Diazoanthrachinon und Rhodanalkali. Mit Alkalien behandelt, gehen diese Rhodananthrachinone in Anthrachinonmerkaptane über[3]).

*6. Verhalten gegen Halogene.* Chinon addiert zwei und vier Atome Halogen unter Bildung von Di- bez. Tetrahalogeniden[4]), z. B.:

$$\text{Chinon} \xrightarrow{Cl_2} \text{Chinondichlorid}$$

Chinondichlorid

Monosubstituierte Chinone addieren nur zwei Atome Halogen, polysubstituierte addieren nicht[5]).

Das Chinondichlorid läßt sich in o-Dichlorhydrochinon umwandeln[6]):

$$\text{Chinondichlorid} \longrightarrow \text{o-Dichlor-hydrochinon}$$

Chinondichlorid    o-Dichlor-hydrochinon

---

[1]) Arapides, A. 249, 7 (1888). [2]) D.R.P. 175070 der Badischen.

[3]) D.R.P. 206054 Elb. (C. C. 1909, I, 703); D.R.P. 208640 Elb. (C. C. 1909, II, 1367).

[4]) Nef, J. pr. Ch. [2] 42, 182 (1890); Clark, Am. Ch. J. 14, 553 (1892).

[5]) Vgl. Clark, Am. Ch. J. 14, 553 (1892); Peratoner und Genco, G. 24, II, 386 (1894); Oliveri-Tortorici, G. 27, II, 572 (1897).

[6]) Peratoner und Genco, G. 24, II, 384 (1894).

Vom Chinondibromid ist ein solcher Übergang nicht bekannt.

*7. Verhalten gegen Thioschwefelsäure.* In Eisessig gelöstes Chinon liefert mit Natriumthiosulfat Hydrochinonmonothiosulfosäure,

Hydrochinon-monothiosulfosäure — Chinon-thiosulfosäure

die leicht zur Chinonthiosulfosäure oxydiert werden kann. Unter Anwendung entsprechender Mengenverhältnisse läßt sich auch eine Hydrochinondithiosulfosäure, und mit überschüssigem Thiosulfat noch eine Hydrochinontetrathiosulfosäure darstellen. In besonders glatter Weise gehen die mono-, di- und trichlorierten Chinone diese Reaktionen ein [1]).

*8. Verhalten gegen nitrose Gase.* Mit nitrosen Gasen (aus $NO_3H$ und $As_2O_3$) gibt Chinon in ätherischer Lösung eine Verbindung, die als Additionsprodukt von Nitranilsäure an Chinon aufzufassen ist [2]):

Mit flüssiger salpetriger Säure scheinen andere Verbindungen zu entstehen. $\alpha$-Naphtochinon bildet mit Stickstofftrioxyd $\alpha$-$\gamma$-Diketohydrindennitrosit [3]).

*9. Verhalten gegen Xanthogensäure.* Gibt man zu in Eisessig gelöstem Chinon Kaliumxanthogenat, so bildet sich Hydrochinon-xanthogenat [4]):

*10. Verhalten gegen Thiobenzoësäure.* Über das Verhalten der Karbonsäuren gegen Chinone ist wenig bekannt. Benzoësäure liefert mit Naphtochinon Benzonaphton [5]). Die Thiobenzoësäure liefert dagegen Benzoyl-hydrochinonmerkaptan [6]):

Benzoylhydrochinon-merkaptan

*11. Verhalten gegen Sulfinsäuren.* Benzolsulfinsäure addiert sich glatt nicht nur an p- sondern auch an o-Chinone und ist ein ausgezeichnetes Mittel.

[1]) D.R.P. 175070 der Badischen; C. C. 1906, II, 1466.
[2]) J. Schmidt, B. 33, 3246 (1900). [3]) J. Schmidt, B. 33, 543 (1900).
[4]) D.R.P. 175070 der Badischen.
[5]) Japp und Müller, Chem. Soc. 39, 1, 220 (1881); B. 14, R. 1569 (1881).
[6]) D.R.P. 175070 der Badischen.

owohl beständige wie auch empfindliche und schnell sich zersetzende Chinone u charakterisieren. Die Sulfinsäure liefert dabei ein Sulfon[1]):

Chinon $\xrightarrow{C_6H_5SO_2H}$ (OH, OH, $-SO_2 \cdot C_6H_5$)

p-Dioxydiphenylsulfon

*12. Verhalten gegen Stickstoffwasserstoffsäure.* Die den Halogenwasser-toffsäuren so ähnliche Stickstoffwasserstoffsäure wirkt nach einer kurzen Angabe on Escales[2]) auf Chinon in besonderer Weise. Leitet man Stickstoffwasser-toffsäure in eine alkoholische Chinonlösung, so erhält man beim Stehenlassen nd Verdunsten der Lösung eine dunkelviolette stickstofffreie Substanz, über velche nähere Angaben fehlen.

*13. Verhalten gegen Alkalibisulfite.* Sind die Chinone Diketone, so rscheint eine Anlagerung von Alkalibisulfit an die beiden Karbonyle möglich vie bei Ketonen und Aldehyden. Viele Chinone reagieren in der Tat in dieser Veise, so besonders die o-Chinone wie Phenanthren-[3]) und Pizen-chinon[4]), hrysen-chinon[5]), Fluoranthrenchinon, Acenaphtenchinon[6]), aber auch p-Chinone vie Anthrachinonabkömmlinge usw. Einige Chinone werden durch Alkalibisulfit eduziert und zugleich in Hydrochinonsulfosäuren verwandelt. So geht $\beta$-Naphto-hinon mit Alkalibisulfiten in 1,2-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure über[7]).

Chloranil liefert mit Kaliumdisulfit neben der sogenannten Thiochronsäure ichlorhydrochinondisulfosäure, die sich in kochender alkalischer Lösung leicht chon an der Luft zu Enthiochronsäure oxydiert[8]):

Chloranil (O, O; Cl, Cl, Cl, Cl) $\xrightarrow{SO_3HK}$ (OH, OH; Cl, $SO_3K$, $KO_3S$, Cl) $\xrightarrow{O, KOH}$ (O, O; HO, $SO_2K$, $KO_3S$, OH)

Enthiochromsaures Kali

*14. Verhalten gegen Schwefelammonium.* Benzochinon und Toluchinon assen sich sehr leicht schon in der Kälte zu den entsprechenden Hydro-hinonen reduzieren, wenn man ihre alkoholischen Lösungen mit gelbem chwefelammonium versetzt. In der Hitze geht Chinon mit gelbem Schwefel-mmonium dagegen in einen Schwefel und Stickstoff enthaltenden blauvioletten arbstoff über[9]). Anthrachinon liefert mit gelbem Schwefelammonium auf hohe emperaturen erhitzt Anthranol und Anthrazen. $\alpha$- und $\beta$-Naphtochinon werden chon in der Kälte modifiziert, sobald sie mit dem Reagens vermischt werden.

[1]) Hinsberg, B. 27, 3259 (1894); 28, 1315 (1895); 30, 2803 (1897); 36, 107 (1903); insberg und Himmelschein, B. 29, 2019, 2023 (1906).

[2]) Escales, Chem.-Ztg. 29, 31 (1905); C. C. 1905, I, 441.

[3]) Graebe, A. 167, 150 (1873).

[4]) Bamberger und Chattaway, A. 284, 65; vgl. dagegen Liebermann und Vitt, B. 20, 2444 (1887). S. a. Bamberger und Chattaway, B. 26, 1752 (1893).

[5]) Graebe, B. 7, 784 (1874).

[6]) Graebe und Gfeller, A. 276, 4 (1893).

[7]) D.R.P. 70867, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Frdl. III, 503.

[8]) Hesse, A. 114, 324 (1860); Graebe, A. 146, 40 (1868).

[9]) C. Willgerodt, B. 20, 2470 (1887).

*15. Verhalten gegen Silberperoxyd.* Mit Silberperoxyd läßt sich nach R. Kempf[1]) das Chinon hauptsächlich zu Maleïn- und Kohlensäure oxydieren. Daneben bilden sich Ameisensäure und Kohlenoxyd in geringer Menge. Der Vorgang ist analog dem Abbau des $\alpha$-Naphtochinons zu Phtalsäure. Das Chinon nimmt zunächst wohl 2 Hydroxyle auf, worauf Spaltung und Oxydation eintritt:

$$C_6H_4O_2 \longrightarrow C_6H_4O_2(HOH)_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow CO_2$$

Es werden an Maleïnsäure Ausbeuten bis zu 72% erzielt.

*16. Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, Thiophenol Merkaptane und Merkaptide.* Schwefelwasserstoff reduziert Chinon zu Chinhydron und bildet zugleich zwei noch nicht aufgeklärte, schwefelhaltige Verbindungen.

Thiophenol wirkt nach Wichelhaus[2]) lediglich reduzierend. Nach Troeger und Eggert[3]) addiert es sich indessen an Chinon. Posner[4]) gibt dem Produkt die Doppelformel

$$\text{Ketoform} \rightleftarrows \text{Enolform}$$

(Ketoform: O, $C_6H_5 \cdot S$, H, $H_2$, $H_2$, H, $S \cdot C_6H_5$, O; Enolform: OH, $C_6H_5 \cdot S$, H, –H, H, H, $S \cdot C_6H_5$, OH)

Auch Toluchinon reagiert mit Thiophenol, nicht aber Xylochinon, Phenanthrenchinon und Anthrachinon[5]).

Merkaptane bilden mit verschiedenen Chinonen Dimerkaptochinone im Sinne obiger Doppelformel, so Äthyl-, Amyl- und Benzylmerkaptan mit Chinon, Benzyl-, nicht aber Äthyl- und Amyl-merkaptan, mit Toluchinon[6]).

Natriummerkaptid bildet mit ätherischer Chinonlösung ein gelbes Produkt, vielleicht der Konstitution I, das mit Wasser in einen grünen, kristallinischen Körper, Tetrathioäthyl-chinon (II), übergeht[7]):

$$C_6H_4O_2 \longrightarrow \text{I: } (C_2H_5S)_4C_6(SNa)_2(OC_2H_5)_2 \longrightarrow \text{II: } (C_2H_5S)_4C_6O_2$$

In den Nitroanthrachinonen wird durch Einwirkung von Merkaptanen bei Gegenwart von Alkali die Nitrogruppe gegen den Merkaptanrest ausgetauscht[8]).

---

[1]) Kempf, B. 39, 3715 (1906). [2]) Wichelhaus, B. 5, 248, 846 (1872).
[3]) Eggert, J. pr. ch. [2] 53, 482 (1896). [4]) Posner, A. 336, 149 ff. (1904).
[5]) Posner und Lipski, A. 336, 149 ff. (1904).
[6]) Posner und Lipski, A. 336, 149 (1904); vgl. auch Tarbouriech, Bull. soc. chim. [3] 25, 313 (1901). Theoretisches siehe bei A. Michael, J. pr. ch. 79, 418 (1909); Posner, J. pr. ch. 80, 270 (1909).
[7]) Grindley und Sammis, Am. ch. J. 19, 290 (1897); C. C. 1897 I, 977.
[8]) D.R.P. 116951 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.; C. C. 1901 I, 210.

*17. Verhalten gegen Phenole.* Chinone vermögen die verschiedensten Phenole zu addieren und intensiv gefärbte Verbindungen, die sogenannten Phenochinone, zu erzeugen, die oft ausgezeichnet zur Charakterisierung dienen können[1]. Eine Chinonmolekel addiert 2 Molekeln eines einwertigen oder eine Molekel eines zweiwertigen Phenols. Ist dieses zweiwertige Phenol das zu dem entsprechenden Chinon gehörige Hydrochinon, so entsteht ein Chinhydron. Über die Konstitution der Phenochinone und Chinhydrone sind verschiedene Ansichten geäußert worden, so die von Jackson und Oenslager[2]:

Phenochinon — Chinhydron

nach Jackson und Oenslager

und die von Posner[3]):

Phenochinon — Chinhydron

Ketoform

Phenochinon — Chinhydron

Enolform

nach Posner

Die Enolformen der Posnerschen Formeln für Phenochinone und Chinhydrone stehen in völligem Parallelismus mit den primär aus Chinonen und Anilinen entstehenden Produkten (siehe unten), aus denen durch Oxydation vermittels überschüssigen Chinons die Dianilidochinone gebildet werden. Doch liefern die Phenochinone bei der Oxydation nicht etwa Diphenoxychinone, und ebenso die Chinhydrone keine Phenylendioxychinone. Vielmehr zersetzen sich die ersteren, während die letzteren Chinone erzeugen.

Auch Brenzkatechin, Pyrogallol und Phlorogluzin lagern sich an Chinone an[4].

[1]) Über Phenochinone vgl. Wichelhaus, B. 5, 248, 846 (1872); Hesse, A. 200, 250 (1879); Nietzki, A. 215, 129 (1882); Jackson und Oenslager, B. 28, 1614 (1895); C. C. 1896 I, 476. Siehe auch Posner, A. 336, 108 (1904) und B. 30, 2563 (1897); C. C. 1898 II 156. [2]) Jackson und Oenslager, B. 28, 1614 (1895).

[3]) Posner, A. 336, 108 (1904).

[4]) P. de Clermont und P. Chautard, C. r. 102, 1072 (1886).

Außer der eben besprochenen Reaktion geht auch noch eine andere, die ebenfalls den Charakter einer Addition hat, vor sich, wenn man die Vereinigung von Chinon und Phenol in der Wärme bei Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure verlaufen läßt[1]). Diese Reaktion führt im Gegensatz zu der ersterwähnten zu ungefärbten Verbindungen, deren Konstitution noch der Aufklärung harrt.

*18. Verhalten gegen Alkohole.* Auch einige primäre Alkohole lassen sich an Chinon anlagern, wenn sie in Gegenwart von Chlorzink damit erhitzt werden. Dabei findet eine ähnliche Oxydation statt wie bei der Bildung der Dianilidochinone aus Chinon und Anilinen[2]). So entsteht z. B. mit Weingeist das p-Diäthoxychinon. Als Oxydationsmittel wirkt überschüssiges Chinon:

O, H, H, H, H, O $\xrightarrow{+\,C_2H_5OH}$ OH, $C_2H_5O$, H, H, H, $OC_2H_5$, H, OH $\xrightarrow{4\,H}$ O, $C_2H_5O$, H, H, $OC_2H_5$, O

p-Diäthoxychinon

Bei längerer Belichtung durch die Sonne (siehe oben) vermag das Chinon Alkohol zu Aldehyd zu oxydieren und in Hydrochinon überzugehen[3]):

$$C_6H_4O_2 + CH_3CH_2OH = C_6H_4(OH)_2 + CH_3CHO$$

Über Vereinigung von Chinon mit Diphenylkarbinol siehe Möhlau und Klopfer[4]).

Eine Anzahl wohlcharakterisierter Additionsprodukte aus Tetrabrom-o-chinon und Methyl- sowie Benzylalkohol erhielten C. Loring Jackson und H. C. Porter[5]).

*19. Verhalten gegen Alkoholate*[6]). Aus Kaliumäthylat und Chinon gewann Astre[7]) eine Verbindung, deren Zusammensetzung = 1 Dikaliumbenzochinon + 2 Alkohol war.

Bei der Einwirkung von Kaliumphenolat auf Chloranil entsteht Dichlordiphenoxychinon. Behandelt man das Dichlordiphenoxychinon mit Natriummethylat, so werden nicht nur die Phenyle durch Methyle ersetzt, sondern es bildet sich zugleich ein Hemiacetal (Jackson und Grindley):

OH $OCH_3$, Cl –, – $OCH_3$, $CH_3O$ –, – Cl, OH $OCH_3$

[1]) Blumenfeld und Friedlaender, B. 30, 1464, 2563 (1897).

[2]) Knoevenagel und Bückel, B. 34, 3993 (1901).

[3]) Ciamician, G. 116, 111 (1886). [4]) Möhlau u. Klopfer, B. 32, 2147 (1899).

[5]) C. Loring Jackson und H. C. Porter, B. 36, 454 (1903); Amer. Ch. J. 31, 89 (1904); C. C. 1904, I, 801; Am. Ch. J. 34, 422 (1906); C. C. 1906, I, 28; Am. Ch. J. 37, 87 (1907); C. C. 1907, I, 807; vgl. ferner über additionelle Verbindungen von o-Chinonen J. Schmidt, Über Chinone und chinoide Verbindungen, Vortragssammlung von F. B. Ahrens, Seite 10. 11 und 12.

[6]) Jackson und Grindley, Am. Ch. J. 17, 579 (1895); C. C. 1895, II, 923.

[7]) Astre, C. r. 121, 530 (1895); vgl. a. C. r. 121, 559 (1895).

Es sei erwähnt, daß α- und β-Naphtochinon auch mit Natriummalonester eagieren und dabei je einen Malonesterrest in den Kern aufnehmen[1]).

*20. Verhalten gegen Organomagnesiumverbindungen.* Tolu- und p-Xylohinon reagieren nach Bamberger und Blangey[2]) mit Methylmagnesiumodid unter Bildung von Chinolderivaten:

$$\text{Toluchinon} \xrightarrow{+\ CH_3MgJ} \text{(CH}_3\text{, OMgJ)-Derivat}; \quad \text{p-Xylochinon} \xrightarrow{+\ CH_3MgJ} \text{(CH}_3\text{, OMgJ)-Derivat}$$

Mit Chinon selbst wurde kein charakterisiertes Produkt erhalten.

Haller und Guyot[3]) brachten Anthrachinon mit Phenylmagnesiumromid zur Reaktion. Hier reagierten beide Karbonyle und es entstand ein )erivat des symmetrischen p-Dihydroxyl-p-diphenyldihydroanthrazens

$$\text{Anthrachinon} \xrightarrow{2\ C_6H_5MgBr} \text{(OMgBr, } C_6H_5\text{)}_2\text{-Dihydroanthracen}$$

*21. Verhalten gegen Aldehyde.* Acetaldehyd und Chinon wirken bei ängerer Belichtung durch die Sonne derart aufeinander ein, daß Acetohydrochinon entsteht[4]).

$$\text{Chinon} \xrightarrow[\text{Sonnenlicht}]{CH_3CHO} \text{Acetohydrochinon (OH, OH, } -COCH_3\text{)}$$

Acetohydrochinon

Aus Chinon und Benzaldehyd sowie Isovaleraldehyd[5]) entstehen Chinıydronderivate, aus Phenanthrenchinon und Benzaldehyd Phenanthrenhydrochinonnonobenzoat[6]).

Die Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart ron Ammoniak wurde von Japp und Willcock[7]) untersucht.

*22. Verhalten gegen Säurechloride und -anhydride.* Mit überschüssigem Sulfurylchlorid gibt Chinon in ätherischer Lösung Chinon-di- und -tetra-chlorid[8]). Bei längerem Stehen der Reaktionsflüssigkeit treten weitere Veränderungen ein siehe oben S. 940). Phosphorpentachlorid vermag Chinon in p-Dichlorbenzol zu verwandeln. Phosgen wirkt erst bei 150—160° ein, dann jedoch zersetzend[9]). Chlorsulfonsäureester zersetzt die Chinone ebenfalls völlig.

---

[1]) Liebermann, B. 31, 2906 (1898); 32, 264 (1899); vgl. B. 32, 916 (1899), 33, 566 (1900); Michel, B. 33, 2402 (1900); Hirsch, B. 33, 2412 (1900).

[2]) Bamberger und Blangey, B. 36, 1625 (1903).

[3]) Haller und Guyot, C. r. 138, 327 (1904); vgl. Haller und Guyot, C. r. 138, 1251 (1904). [4]) Klinger und Kolvenbach, B. 31, 1214 (1898).

[5]) Klinger u. Standke, B. 24, 1340 (1891). [6]) Klinger, A. 249, 137 (1888).

[7]) Japp und Willcock, J. Chem. Soc., 39, I, 225 (1881); B. 14, R. 1569 (1881).

[8]) Paratoner und Genco, Gazz. 24, 2, 375 (1894); B. 28, R. 72 (1895).

[9]) Scheid, A. 218, 195 (1883).

Chloride organischer Säuren, wie Acetylchlorid, erzeugen mit Chinon Ester halogenierter Hydrochinone[1]:

$$\text{Chinon} \xrightarrow{CH_3COCl} \text{Chlorhydrochinonacetat } (O \cdot COCH_3,\ Cl,\ OH)$$

Chlorhydrochinonacetat

Essigsäureanhydrid wandelt Chinon bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure glatt in das Triacetat des Oxyhydrochinons um[2]:

$$\text{Chinon} \xrightarrow[SO_4H_2]{+2\,(CH_3CO)_2O} \text{Oxyhydrochinonacetat } (OCOCH_3,\ OCOCH_3,\ OCOCH_3)$$

Oxyhydrochinonacetat

Bei Gegenwart von Chlorzink ist der Reaktionsverlauf zwischen Chinon und Essigsäureanhydrid dagegen ein ganz anderer. Aus dem Chlorzink wird Chlorwasserstoff frei, der das Chinon in Chlorhydrochinon verwandelt. Dieses wird durch das Essigsäureanhydrid zu Chlorhydrochinonacetat acetyliert.

*23. Verhalten gegen Amine.* Aus Aminen und Chinon entstehen, wie S. 947 erwähnt, substituierte Diamido-, z. B. Dianilido-chinone. Der Prozeß ist in seiner ersten Phase wohl als eine Addition des Amins an das Chinon zu betrachten nach Art der Addition von Halogenwasserstoff an Chinon. Doch ist bei den Aminen der Additionsprozeß von einem Oxydationsprozeß gefolgt, der durch überschüssiges Chinon, unter Umständen auch durch Luftsauerstoff, veranlaßt wird.

So entsteht aus Chinon und alkoholischem Dimethylamin Tetramethyldiamidochinon. Thymochinon addiert sowohl eine wie zwei Molekeln Methylamin[3]), $\alpha$-Naphtochinon und Phenanthrenchinon reagieren ebenso mit Aminen[4]). Anilin, Toluidin, Methyl- und Äthylamin sowie Nitranilin reagieren alle in derselben Weise. Die Reaktion von Chinonen mit Aminophenolen verläuft ganz wie mit primären Basen[5]). Wie im ersten Teil (Seite 949) erwähnt, können Chinone auch mit Anthranilsäure[6]), sowie mit Glykokoll- und Alanin-ester[7]) reagieren.

Auch halogenierte Chinone vermögen Amine anzulagern und durch Oxydation der Additionsprodukte mittels noch unveränderten Chinons in Alkyl- oder Arylamidohalogenchinone überzugehen. Zum Teil vermögen sie aber auch Halogen gegen Aminreste auszutauschen. So bildet Chloranil unter Austausch zweier paraständiger Chloratome mit alkoholischem Ammoniak, Dimethylamin oder Anilin[8]) Diamidodichlorchinon usw. Wie hieraus

---

[1]) H. Schultz, B. 15, 652 (1882); vgl. a. Graebes Versuche mit Tri- und Tetrachlorchinon. [2]) Thiele, B. 31, 1247 (1898); A. 311, 341 (1900).

[3]) Zincke, B. 14, 93 (1881). [4]) Zincke, Plimpton u. Hof, B. 12, 1641 (1879).

[5]) Zincke und Hebebrand, A. 226, 60 (1884).

[6]) Ville und Astre, C. r. 120, 684, 878 (1895).

[7]) E. Fischer und H. Schrader, B. 43, 525 (1910).

[8]) Siehe Hesse, A. 114, 300 (1860); Neuhöffer und Schultz, B. 10, 1792 (1877); vgl. a. H. v. Knapp, B. 14, 1233 (1881).

zu ersehen, werden nicht alle Chloratome ausgetauscht. Auch bei der Einwirkung von Aminen auf Dichlornaphtochinon wird nur ein Chloratom gegen den Aminrest ersetzt; das andere erweist sich eines solchen Austausches nicht fähig [1]).

Daß auch Oxychinone ihre Hydroxyle gegen Aminreste austauschen können, ergibt sich aus dem von Nietzki und Schmidt [2]) beobachteten Übergang von Dioxychinon in Dianilidochinon.

Besonders zu erwähnen ist das eigentümliche Verhalten des Dichlor- und Dibromthymochinons gegen Anilin-, p-Toluidin und Anisidin [3]). Die genannten Chinone tauschen nicht wie erwartet ihre beiden Halogenatome gegen Aminreste aus, sondern die Methyle:

$$C_3H_7, Br, Br, CH_3\text{-Chinon (O, O)} \xrightarrow{CH_3 . C_6H_4 . NH_2} C_3H_7, Br, Br, NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3\text{-Chinon (O, O)}$$

Andere Arylamine, wie o-Toluidin und p-Xylidin, ersetzen nicht nur das Methyl, sondern auch ein Bromatom des Dibromthymochinons, während aliphatische Amine, z. B. Methylamin, ganz regulär beide Bromatome ersetzen [4]).

Erwärmt man Chinon mit überschüssigem Anilin statt in alkoholischer in eisessigsaurer Lösung, so entsteht neben Dianilidochinon auch Dianilidochinonanil, indem der Sauerstoff eines Karbonyls durch den $=N \cdot C_6H_5$-Rest ersetzt wird [5]). Ebenso liefert z. B. Toluchinon das Dianilidotoluchinonanil [6]).

Beide Karbonyle des Chinons lassen sich in Reaktion bringen, wenn man das Chinon mit Anilin und Anilinchlorhydrat erhitzt. So bildet sich z. B. aus Chinon das Azophenin oder Dianilidochinondianil [7]). Doch gibt es praktischere, nicht vom Chinon ausgehende Darstellungsmethoden für Dianile. Über Chinonimine, Chinondiimine, Indamine, Indophenole und Indaniline vergleiche man R. Stoermer, dieses Handbuch Bd. 2, S. 51—54.

Besonders zu erwähnen ist noch das Verhalten der o-Chinone gegenüber o-Diaminen. Wie Hinsberg [8]) sowie Körner [9]) gezeigt haben, reagieren die o-Chinone — wie Diketone überhaupt — mit o-Diaminen unter Wasseraustritt und Bildung von Chinoxalinen (Azinkondensation):

$$R\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix} R' = R\begin{matrix} C=N \\ | \\ C=N \end{matrix} R' + 2\,H_2O$$

Diese Kondensation ist als Charakterisierungsmittel von Interesse. Auch Harnstoff reagiert mit Chinon [10]).

*24. Verhalten gegen Hydroxylamin.* Als Diketone reagieren die Chinone in vielen Fällen mit Hydroxylamin unter Erzeugung von Mono- und Di-oximen.

---

[1]) Plagemann, B. 15, 484 (1882). [2]) Nietzki u. Schmidt, B. 22, 1653 (1889).
[3]) J. Hoffmann, B. 34, 1559 (1901); O. Böters B. 35, 1502 (1902).
[4]) Zincke und Wülffing, B. 14, 94 (1881).
[5]) Zincke und v. Hagen, B. 18, 786 (1885).
[6]) Zincke und v. Hagen, B. 16, 1558 (1883).
[7]) O. Fischer und E. Hepp, B. 21, 683 (1888).
[8]) Hinsberg, B. 17, 318 (1884); A. 237, 342 (1887).
[9]) Koerner, Acc. d. L. Trans. VIII, 219; B. 17 R. 572 (1884).
[10]) Grimaldi, G. 25, (1) 79.

Da sie Alkalien gegenüber sehr empfindlich sind, wird die Oximierung gewöhnlich mit salzsaurem Hydroxylamin in Lösung, z. B. in Alkohol oder auch in Wasser vorgenommen.

Bei diesem Verfahren entsteht durch die fortschreitende Oximierung eine bestimmte Menge freier Salzsäure, die einerseits spaltend auf das entstandene Oxim, andererseits anlagernd auf unverändertes Chinon zu wirken vermag. Manchmal empfiehlt es sich daher, einen Teil, aber nicht alle Säure von Zeit zu Zeit zu neutralisieren[1]).

Die Leichtigkeit, mit welcher Chinone auf Hydroxylamin reagieren, ist außerordentlich verschieden. Manche Chinone liefern keine Oxime. Nach Kehrmann[2]) lassen sich die Karbonyle halogen- und alkyl- substituierter Chinone nur oximieren, wenn sich in o-Stellung zum Karbonyl mindestens eine CH-Gruppe befindet. Die hydroxylierten Chinone schließen sich dieser Regel an, soweit Hydroxylamin in salzsaurer Lösung zur Anwendung kommt. Alkalischem Hydroxylamin gegenüber zeigen sie Abweichungen.

Entsprechend dieser von Kehrmann aufgestellten Regel geben Chloranil und Bromanil, Trichlor- und Tribrom-toluchinon, Metadichlormetaxylochinon, Dichlor- und Dibrom-Thymochinon, $\beta,\beta$-Dichlor- und Dibrom-$\alpha$-naphtochinon keine Oxime. Auch Trichlor- und Tribrom-chinon, die eigentlich noch ein Monoxim zu bilden imstande sein sollten, geben beim Kochen mit alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat nur schwarzbraune Massen. (Kehrmann.)

m-Dichlor-, m-Dibrom- und m-Dijod-benzochinon geben mit Hydroxylaminchlorhydratlösung nur Monoxime, ebenso das m-Bromtoluchinon[3]) sowie das m-Dibromtoluchinon. (Claus und Hirsch). Die p-Dihalogenchinone geben dagegen Gemische von Mono- und Di-oximen. Chlor- und Brom-chinon liefern leicht Monoxime, Dioxime aber nur schwierig und erst bei längerem Kochen der Monoxime mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat[4]). Diisoamylchinon liefert selbst bei 180° mit Hydroxylaminchlorhydrat weder ein Mono- noch ein Di-oxim[5]).

Außer der reduzierenden Wirkung kann das Hydroxylamin in sauren Lösungen unter Umständen auch einen oxydierenden Einfluß ausüben, und so kann man es in einigen Fällen dazu benutzen, das Chinon aus dem entsprechenden Hydrochinon zu erzeugen und gleichzeitig zu oximieren. So geht Anthranol in das Oxim des Anthrachinons über[6]), Hydrochinon in Chinondioxim[7]). Näheres über das letztgenannte und Darstellungsvorschrift siehe S. 50.

Die erwähnte reduzierende Wirkung vermag das Hydroxylamin sowohl in freiem Zustande wie in alkalischer oder saurer Lösung zu entfalten. So wird Chinon von freiem Hydroxylamin zu Hydrochinon reduziert. Chlor- und Brom-anil gehen beim Kochen mit alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat langsam in die Hydrochinone über[8]),

[1]) Vgl. z. B. Kehrmann und Messinger, B. 23, 3557 (1890).
[2]) Kehrmann, J. pr. Ch. 40, 257 (1889); B. 22, R. 744 (1889); vgl. Kehrmann B. 21, 3315 (1888); 23, 3557 (1890); 27, 217 (1894); Nietzki u. Schneider, B. 27, 1431 (1894)
[3]) Claus und Jackson, J. pr. Ch. [2] 38, 326.
[4]) Kehrmann, B. 21, 3317 (1888). [5]) Koenigs und Mai, B. 25, 2653 (1892).
[6]) E. v. Meyer, J. pr. Ch. [2] 29, 494 (1884).
[7]) Nietzki und Kehrmann, B. 20, 614 (1887).
[8]) Kehrmann, B. 21, 3320 (1888).

und m-Dichlor- sowie m-Dibrom-chinon werden von alkalischem Hydroxylamin sogar besser als von Zinnchlorür in die entsprechenden Hydrochinone verwandelt[1]):

**Darstellung von Hydrochinon.** Man suspendiert das Chinon in wenig Wasser, fügt das 1—1½ fache Gewicht Hydroxylaminchlorhydrat zu und versetzt mit verdünnter Natronlauge bis zur vollständigen Lösung. Dann fällt man mit Säure.

Es sei erwähnt, daß man durch Nitrosierung von Phenolen oder Kochen der p-Nitrosoalkylaniline mit Alkalien Produkte erhält, die von manchen Chemikern als Chinonoxime angesehen werden, nach Hantzsch[2]) indessen wirkliche Nitrosoverbindungen sind, deren Metallsalze sich von den Chinonoximformeln ableiten. Die p-Nitrosophenole liefern indessen mit Hydroxylamin leicht die Chinondioxime, weshalb man zu deren Darstellung zweckmäßig nicht von freiem Chinon, sondern von dem leicht und bequem zugänglichen p-Nitrosophenol ausgeht[3]).

**Darstellung von p-Chinondioxim aus Phenol.** Man löst 90 g Phenol mittels 40 g Ätznatron in 2 l Wasser, fügt 80 g reines Natriumnitrit hinzu und während die Lösung auf 7° gehalten wird, tropfenweise 125 ccm konzentrierte Schwefelsäure in 800 ccm Wasser. Nach zwei bis drei Stunden filtriert man ab und wäscht den Niederschlag mit Eiswasser aus, gibt ihn dann noch feucht in 2½ l Wasser und setzt 65 g Hydroxylaminchlorhydrat sowie 135 ccm verdünnte (25 %ige) Salzsäure zu, worauf man sechs bis acht Tage stehen läßt. Dann filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit ganz verdünntem Ammoniak, löst ihn in konzentriertem Ammoniak und fällt mit Kohlensäure. Ausbeute über 50 g Dioxim.

Das Dioxim des o-Benzochinons ist auf dem Wege der Reduktion des o-Dinitrosobenzols zugänglich, das seinerseits aus o-Nitrodiazobenzolimid erhältlich ist[4]).

**Darstellung von p-Xylochinonmonoxim aus p-Xylochinon**[5]). 10 g p-Xylochinon werden in 300 ccm 80 %igen Alkohols gelöst und mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man läßt dann erkalten und einige Stunden stehen und filtriert von einer geringen Menge ausgeschiedenen Dioxims ab. Das auf ein Viertel eingedampfte Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einer gelben kristallinischen Menge fast reinen Oxims. Ausbeute 75 % Monoxim neben 5 % Dioxim.

**Darstellung des p-Xylochinondioxims aus Xylochinon.** Man verfährt genau wie bei der Darstellung des Monoxims, doch nimmt man die doppelte Menge Hydroxylaminsalz. Das Dioxim scheidet sich nach einiger Zeit freiwillig aus. Ausbeute 45 %. Daneben erhält man 45 % Monoxim. (Ebenso erhält man das Dioxim aus p-Nitrosoxylidin mit Hydroxylaminchlorhydrat.)

**Darstellung von Phenanthrenchinonmonoxim**[6]). Phenanthrenchinon wird mit einem Gemisch von 15 Teilen Alkohol, 2,5 Teilen Chloroform und überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Monoxim in gelben Nadeln aus.

Anthrachinon wird unter ähnlichen Bedingungen auch bei wochenlangem Kochen nicht oximiert. Das Monoxim entsteht erst bei stundenlangem Erhitzen im Rohr auf 180°. Ein Dioxim bildet sich dabei nicht[7]).

Über die Darstellung von Toluchinondioxim aus Nitroso-m-und dem leichter zugänglichen Nitroso-o-Kresol siehe Nietzki und Guitermann[8]), von Pseudokomochinonoxim Nietzki und

[1]) Hantzsch und Schniter, B. 20, 2280 (1888).

[2]) Hantzsch und Farmer, B. 32, 3101 (1899); Hantzsch, B. 35, 1004 (1902); Sluiter, Rec. trav. chim. Pays-Bas 25, 8 (1906); C. C. 1906, I, 756.

[3]) Vgl. Nietzki und Guitermann, B. 21, 429 (1888).

[4]) Zincke u. Schwarz, A. 307, 28 (1899). [5]) J. Sutkowski, B. 20, 978 (1887).

[6]) Goldschmidt, B. 16, 2178 (1883); Pschorr, B. 35, 2753 (1902).

[7]) Goldschmidt, 16, 2179 (1883). [8]) Nietzki u. Guitermann, B. 21, 428 (1888).

Schneider[1]), von Thymochinonmonoxim aus Hydroxylamin und Thymol Goldschmidt und Schmidt[2]) von Thymochinonmonoxim aus Thymol und salpetriger Säure siehe R. Schiff[3]), von Thymochinondioxim aus Monoxim Kehrmann[4]) sowie Kehrmann und Messinger[5]), von α-Naphtochinondioxim aus α-Nitroso-α-naphtol Nietzki und Guitermann[6]), von β-Naphtochinondioxim aus den beiden o-Nitrosonaphtolen Goldschmidt und Schmid[7]), von Phenanthrenchinondioxim K. Auwers und Viktor Meyer[8]).

Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf o- und p-Chinone vergleiche man ferner noch H. Goldschmidt[9]), M. Ilinski[10]), R. Koreff[11]), Nietzki und Kehrmann[12]), Hantzsch und Zeckendorf[13]) sowie Goldschmidt und Strauß[14]).

Ein sehr charakteristisches Verhalten gegenüber dem Hydroxylamin zeigt das Oxythymochinon. Fügt man zu der purpurvioletten alkalischen Lösung des Chinons salzsaures Hydroxylamin, so erhält man mit Essigsäure ein Amidooxythymochinon, welches mit Salzsäure bei 180° Dioxythymochinon erzeugt[15]). Es hat sich also ein Kernwasserstoffatom des Oxythymochinons mit dem Hydroxyl des Hydroxylamins zu Wasser vereinigt und eine Amingruppe ist in den Kern getreten:

$$CH_3\text{-}C_6H(=O)_2(OH)(C_3H_7) \xrightarrow{NH_2OH} CH_3(H_2N)C_6(=O)_2(OH)(C_3H_7)$$

oder

$$CH_3(HO)C_6H(=O)_2(C_3H_7) \xrightarrow{NH_2OH} CH_3(HO)C_6(=O)_2(NH_2)(C_3H_7)$$

Ein ähnlicher Fall liegt bei der Pipitzahoïnsäure vor. Denn sie bildet mit Hydroxylamin eine Verbindung[16]), die nach Anschütz und Leather[17]) mit einer Amidopipitzahoïnsäure identisch ist.

Von p-Dioxy- und Chlor-p-dioxychinon wird bei Gegenwart von Salzsäure durch Hydroxylamin nur ein Karbonyl oximiert, gleichzeitig aber das zu diesem Karbonyl metaständige Hydroxyl durch den NHOH-Rest ersetzt[18]):

---

[1]) Nietzki und Schneider, B. 27, 1431 (1894).
[2]) Goldschmidt u. Schmidt, B. 17, 2061 (1884); Kehrmann, A. 310, 89 (1899).
[3]) R. Schiff, B. 8, 1500 (1875). [4]) Kehrmann, B. 23, 135 (1890).
[5]) Kehrmann und Messinger, B. 23, 3557 (1890).
[6]) Nietzki und Guitermann, B. 21, 428 (1888).
[7]) Goldschmidt und Schmid, B. 17, 2066 (1884).
[8]) K. Auwers und Victor Meyer, B. 22, 1985 (1889).
[9]) H. Goldschmidt, B. 17, 857, 2063 (1884); 18, 568, 2228 (1889).
[10]) M. Ilinski, B. 17, 2581 (1884); 19, 34 (1886).
[11]) R. Koreff, B. 19, 176 (1886). [12]) Nietzki u. Kehrmann, B. 20, 613 (1887).
[13]) Hantzsch und Zeckendorf, B. 20, 2798 (1887).
[14]) Goldschmidt und Strauß, B. 20, 1607 (1887).
[15]) Kowalski, B. 25, 1661 (1892). [16]) Mylius, B. 18, 938 (1885).
[17]) Anschütz und Leather, A. 237, 106 (1887).
[18]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. Ch. 41, 87 (1890); B. 23, R. 201 (1800); Kehrmann und Betsch, B. 30, 2097 (1897).

$$HO{-}C_6H(=O)_2{-}OH \xrightarrow{2\,NH_2OH} HO{-}C_6H(=O)(=NOH){-}NHOH; \quad HO{-}C_6(=O)_2(OH)Cl \xrightarrow{2\,NH_2OH} HO{-}C_6(=O)(=NOH)(NHOH)Cl$$

Das 3-Nitronaphtochinon (1,2) erzeugt mit Hydroxylamin ein Additionsprodukt.

*25. Verhalten der Chinone gegen Hydrazine und Hydrazide.* α- und β-Naphtochinon sowie Phenanthrenchinon reagieren mit den Hydrazinen unter Austritt von Wasser und Bildung von Kondensationsprodukten. Die aus α-Naphtochinon und Phenylhydrazin entstehende Verbindung ist indessen kein wirkliches Hydrazon, sondern identisch mit Benzolazo-α-naphtol[1]):

$$C_{10}H_6O_2 \xrightarrow{C_6H_5NH\,NH_2} C_{10}H_6(N{=}N\cdot C_6H_5)(OH)$$

Benzolazo-α-naphtol

B e n z o c h i n o n, T o l u c h i n o n, X y l o c h i n o n, T h y m o c h i n o n wirken auf Hydrazin wie Phenylhydrazin einfach oxydierend[2]) und gehen dabei in Hydrochinone über. Die primären Hydrazine liefern bei der Oxydation unter Stickstoffabspaltung Kohlenwasserstoffe[3]), die sekundären unter Umständen Tetrazone. Mit as-Phenylmethylhydrazin gibt Chinon Hydrochinon und Diphenyldimethyltetrazon, mit Benzylphenylhydrazin Dibenzyldiphenyltetrazon, mit Benzoylphenylhydrazin hingegen normalerweise das Benzoylphenylhydrazon[4]):

$$O = C_6H_4 = N - N\begin{matrix} C_6H_5 \\ COC_6H_5 \end{matrix}$$

Ä h n l i c h d e m B e n z o y l p h e n y l h y d r a z i n r e a g i e r e n a n d e r e S ä u r e h y d r a z i d e m i t C h i n o n e n, s o d a s S e m i k a r b a z i d[5]), das Benzoylhydrazin, das Phenylkarbaminsäure- und Hippursäurehydrazid[6]).

D i e V e r b i n d u n g e n e i n e s C h i n o n s m i t e i n e r M o l e k e l e i n e s p r i m ä r e n H y d r a z i n s o d e r H y d r a z i d s sind nach W. B o r s c h e[7]) e b e n s o w e n i g w a h r e C h i n o n h y d r a z o n e w i e d a s o b e n s c h o n e r w ä h n t e P r o d u k t aus α-Naphtochinon und Phenylhydrazin, vielmehr als Oxyazoverbindungen aufzufassen, so z. B. das Produkt aus Chinon und Benzoylhydrazin als p-Oxybenzolazobenzoyl:

---

[1]) Zincke und Bindewald, B. 17, 3026 (1884).
[2]) Zincke, B. 18, 786 (1885); Zincke und Bindewald, B. 17, 3030 Anm. 1 (1884).
[3]) Zincke, B. 18, 786 (1885).
[4]) Macpherson, B. 28, 2415 (1895); Am. Ch. J. 22, 366, 377 (1899).
[5]) Thiele und Barlow, A. 302, 311 (1898).
[6]) W. Borsche und Mitarbeiter, A. 334, 143 (1904); 340, 85 (1905); 343, 176 (1905); 357, 171 (1907).
[7]) W. Borsche, A. 334, 143 usw. (1904).

$$\text{Chinon (O=C}_6\text{H}_4\text{=O)} \xrightarrow{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2} HO-C_6H_4-N=N-COC_6H_5 + H_2O$$

p-Oxybenzol-azobenzoyl

Ebenso liefert o-Nitrophenylhydrazin mit Benzo-, Tolu- und Thymochinon Nitrooxyazoverbindungen[1]. Das $\beta$-Naphtochinon gibt indessen nach Zincke und Bindewald[2]) ein Phenylhydrazon.

Chloranil liefert mit Hydrazin ein Additionsprodukt des Tetrachlorhydrochinons, Acenaphtenchinon ein Perinaphtoylhydrazimethylen[3].

Auch die Monoxime der Chinone lassen sich mit Hydrazinen kondensieren. Die dabei entstehenden Verbindungen sind nach Borsche[4] ebenfalls keine Hydrazone, sondern Azoverbindungen.

*26. Verhalten gegen Diazomethan.* Diazomethan bildet mit Chinon vermutlich zunächst ein Diazoanhydrid, welches durch Umlagerung einen Pyrazolabkömmling erzeugt. Das aus Chinon und zwei Molekeln Diazomethan entstehende Produkt enthält demnach den Pyrazolkomplex zweimal[5]. Doch muß bemerkt werden, daß die Konstitution des Endprodukts durchaus nicht sichergestellt wurde.

$$CH_2N_2 + C_6H_4O_2 + CH_2N_2 = \text{(Bis-pyrazolin-chinon: CH}_2\text{–N=N)} \xrightarrow{\text{Umlag.}} \text{(Bis-pyrazol-chinon: CH=N–NH)}$$

$\alpha$- und $\beta$-Naphtochinon sowie Naphtazarin reagieren ebenfalls mit Diazomethan (v. Pechmann und Seel).

*27. Verhalten gegen Zyklopentadiën,* $\overline{CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH}$. Chinon, ebenso $\alpha$-Naphtochinon und Chloranil, vermögen leicht eine oder auch zwei Molekeln Zyklopentadiën zu addieren, andere Chinone reagieren nicht[6]. So entsteht z. B. Zyklopentadiënchinon als gelbgrüne Blättchen beim Eintragen der äquimolekularen Menge Zyklopentadiën in die Suspension von Chinon in der anderthalbfachen Menge Alkohol (unter Kühlung).

*28. Verhalten gegen Chlordioxyd* ($ClO_2$). Die Einwirkung von Chlordioxyd auf Chinon ist deshalb interessant, weil sie zu einer aliphatischen Verbindung führt. Es entsteht dabei Trichlor-acetyl-akrylsäure $CCl_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$[7].

---

[1] Borsche, A. 357, 173 (1907).
[2] Zincke und Bindewald, B. 17, 3032 (1884).
[3] Berend und Herms. J. pr. Ch. [2] 60, 13 (1899).
[4] Borsche, A. 357, 182 (1907).
[5] v. Pechmann und Seel, B. 32, 2292 (1899).
[6] W. Albrecht, A. 348, 31 (1906); C. C. 1906 II 769.
[7] Kekulé und O. Strecker, A. 223, 175; B. 17, R. 481 (1884).

### IV. Quantitative Bestimmung des Chinons.

Titrimetrische Bestimmung des Chinons. Sie beruht auf der Tatsache, daß Chinon aus angesäuerter Jodkalilösung Jod freimacht, das mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden kann.

$$C_6H_4O_2 + 2\,HCl + 2\,KJ = C_6H_4(OH)_2 + 2\,KCl + J_2$$

**Ausführung:** 0,2 g Chinon werden in 95 %igem Weingeist gelöst, ein schnell hergestelltes Gemisch von 20 ccm einer 10 %igen Lösung von Jodkali und 20 ccm konzentrierter Salzsäure, welches mit dem gleichen Volumen 95 %igen Alkohols versetzt und abgekühlt ist, zugegeben und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Gemisch von Salzsäure und Jodkali muß erst frisch hergestellt und dann der Chinonlösung zugesetzt werden. Noch bei 0,01 g Chinon sind die Resultate genügend genau[1]).

[1]) Valeur, C. r. 129, 552 (1899); C. C. 1899, II 906. Vgl. auch Willstätter und Majima, B. 43, 1171 (1910).

## Vergleich zwischen Aldehyden, Ketonen, Ketenen und Chinonen.

(Die Ziffern bedeuten Seitenzahlen; E. = Erkennung.)

| Reagens | Aldehyd | Keton | Keten | Chinon |
|---|---|---|---|---|
| Aldehyde | | →Keton 415 | | |
| Alkalisulfit s. Bisulfit | | | | Addition 999 |
| Alkohole | Acetalbildung 432 | Acetalbildung 433 | Addition 465 | 998 |
| Alkoholate | | | | 998 |
| Amidoguanidin | E. 439 | E. 439 | | |
| Amine | | | Addition 465 | 1000 f. |
| Ammoniak | E. v. Zuckern 477 | | | |
| Benzhydrazid | E. 439 | E. 439 | | 1005 |
| as-Benzyl-phenylhydrazin | E. v. Zuckern 472 | | | 1005 |
| Bisulfit (Alkali-) | Anlager. 432, D. 432 | Anlagerung 432, D. 432 | | 995 |
| Blausäure | Addition 419, 425. E. von Zuckern 480 | Addition 425, 435 | | Anlagerung und gleichzeitige Reduktion 992 |
| Brenzkatechin-Kohlensäure-Hydrazid | E. 440 | | | |
| Brom s. Halogene | | | | |

| Reagens | Aldehyd | Keton | Keten | Chinon |
|---|---|---|---|---|
| p-Bromphenyl-hydrazin | E. v. Zuckern 473, v. Glukoronsäure 473 | | | |
| Bromwasserstoff s. Halogenwasserstoff | | | | |
| Chlordioxyd | | | | 1006 |
| Chlorieren vgl. Halogenwasserstoff | | | | |
| Chlorwasserstoff vgl. Halogenwasserstoff | | | | Addition, dann Chlorierung 990f. |
| Diazobenzolsulfosäure | E. 431 | | | |
| Diazoessigester | | 416 | | |
| Diazomethan | | 416 | | Pyrazolbildung 1006 |
| Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin | 443 | E. 442 | | |
| Dithio-karbazinsäure-ester | E. 441 | 441 | | |
| Feders Reagenz | E. 430 | | | |
| Fehlingsche Lösung | E. v. Zucker 468 | | | |
| Fuchsin-schwefl. Säure | Rotfärbung 430 | Keine Reakt. | | Keine Reaktion 990 |
| Gärung | E. v. Hexosen 322, 475 | | | |
| Grignard-Lösung | 427 | 452 | 467 | 999, 1033 |
| Halogene | | | | Addition 993 |
| Halogenwasserstoff | | | | Addition, dann Halogenierung 990f. |
| Hydroxylamin | E. 431, 444 | E. 444, 453, 456 | | Oximierung, Reduktion 1001f. |
| Hydrazide | | | | 1005f. |
| Hydrazine | | | | 1005f. |
| Jodieren s. Halogenieren | | | | |
| Jodwasserstoff | | | | Reduktion 991 |
| Magnesiumverbindung, organische, s. Grignard | | | | |
| Malonester | | | | Addition 999 |
| Merkaptane | | | | 996 |
| Merkaptide | | | | 996 |
| α-Methyl-phenylhydrazin | E. v. Aldosen 472 | E. v. Ketosen 471f. | | |
| β-Naphtyl-hydrazin | E. v. Zuckern 473f. | | | |

| Reagens | Aldehyd | Keton | Keten | Chinon |
|---|---|---|---|---|
| [atriumalkyl | | E. 433 | | |
| [atriumbisulfit s. Bisulfit | | | | |
| [itrobenzalhydrazide | E. 439 | E. 439 | | |
| [itro-hydroxylaminsäure | E. 430 | Keine Reakt. 430 | | |
| itrose Gase | | | | 994 |
| rgano-Magnesiumverbindungen s. Grignard-Lösung | | | | |
| aranitro-phenylhydrazin | E. 437 | E. 437 | | |
| henole | | | | Addition zu Phenochinon 997 f. |
| henylhydrazin (s. auch Hydrazine | E. 435 | E. 435, 453, 455, v. Zukker 469, Best. d. Karbonylzahl 436 | Addition 465 | 1005 f. |
| -Phenylendiamin | | E. 452, 463 | | |
| esorzin | E. 431 | | | |
| hodanwasserstoff | | | | ? Addition, dann Hydrochinonthiokarbonat 993 |
| alpetersäure | 447, 478 | | | |
| äureanhydride | | | | 999 f. |
| äurechloride | | | | 999 f. |
| chwefelammonium | | | | Bisweilen Reduktion 995 |
| chwefelkohlenstoff + Ätzkali | | E. 441 | | |
| chwefelwasserstoff | | | | Reduktion 996 |
| chweflige Säure | | | | Reduktion 992 |
| emikarbazid | E. 437 | E. 437, 454 456 | | |
| ilberlösung, ammoniakalische | E. 430, von Zuckern 468 | | | |
| ilberperoxyd | | | | Oxydation unter Bildung von Maleïnsäure |
| tickstoffwasserstoffsäure | | | | 995 |

| Reagens | Aldehyd | Keton | Keten | Chinone |
|---|---|---|---|---|
| Sulfinsäuren | | | | Addition 994 |
| Thiobenzoësäure | | | | Addition 994 |
| Thiophenol | | | | 996 |
| Thioschwefelsäure | | | | Addition 994 |
| Thiosemikarbazid | E. 438 | E. 438 | | |
| Wasser | Anlagerung 432 | Anlagerung 432 | Addition 465 | |
| Xanthogensäure | | | | Addition 1006 |
| Zyklopentadien | | | | Addition 994 |

Th. Weyl.

# Metallorganische Verbindungen

bearbeitet von

**Prof. Dr. H. Simonis,**

Privatdozent an der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

Mit 2 Abbildungen.

Die metallorganischen Verbindungen, d. h. Verbindungen von Metallen mit einwertigen [1]) Alkylen oder Arylen und nicht etwa solche von salzartigem Charakter stehen seit etwa zehn Jahren erneut in so ausgesprochenem Maße im Vordergrunde des Interesses, daß es sich erübrigt, auf ihre große Bedeutung für die praktischen Arbeitsmethoden der organischen Chemie hinzuweisen.

Die chemische Literatur des letzten Dezenniums ist durch Arbeiten, welche auf der Anwendung von Organo m a g n e s i u m verbindungen — denn um solche handelt es sich hauptsächlich — beruhen, in hohem Maße bereichert worden.

Eine u m f a s s e n d e Z u s a m m e n s t e l l u n g der bis 1908 erschienenen Arbeiten und ihrer Ergebnisse bilden die beiden Schriften von J. S c h m i d t: „Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen", die im Band X und XIII bez. als Sonderabdrucke aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge [2]) 1905 und 1908 erschienen sind [3]).

Die komplexen Magnesiumverbindungen haben sich aus den weit länger bekannten einfacheren „Organometallen" entwickelt.

## I. Alkylverbindungen des Zinks, Zinns, Quecksilbers usw.

### A. Darstellung.

Die **Alkylverbindungen des Zinks, Zinns, Quecksilbers und Antimons** sind 1849 von F r a n k l a n d zuerst dargestellt worden, und sie wurden mit wachsender Kenntnis ihrer Zusammensetzung und Reaktionen von fundamentaler Wirkung für die Valenzlehre einerseits und für die Ermöglichung von Synthesen mannigfaltigster Art andererseits. Die unerwünschten Eigenschaften der Verbindungen, wie Selbstentzündung und giftige Wirkung [4]), hemmen jedoch ihre

---

[1]) Metallorganische Verbindungen mit zweiwertigen Alkylen, z. B. $Zn:C_2H_4$, sind bisher noch unbekannt.

[2]) Herausgegeben von A h r e n s und H e r z bei E n k e in Stuttgart.

[3]) Weitere Zusammenstellungen: Chem. Zeitschr. 3, 35—38 (1903); Ch. Z. 29, 19—23 (1905); Am. 33, 304—306 (1905); Pharm. Zeit. 54, 529—30 (1908).

[4]) So ist besonders das leicht flüchtige $Hg(CH_3)_2$ ein äußerst gefährliches Gift von furchtbarer Wirkung.

allgemeine Anwendung in Laboratorien. Besonders wichtig sind die Zinkalkyle als Überträger von Alkoholradikalen und Ausgangsmaterialien.

Die **Darstellung von Zinkäthyl** geschieht am ergiebigsten durch Einwirkung von Äthyljodid auf ein Gemisch von Zink und Zinknatrium. Ein Zusatz von Essigester beschleunigt die Reaktion aus unbekannten Gründen.

a) **Herstellung des Zinknatriums.** 50 g Zink werden in einem großen bedeckten Porzellantiegel über einem Vierbrenner geschmolzen und bis zur beginnenden Destillation weiter erhitzt. (Abzug!) Dann trägt man allmählich 12,5 g Natriumscheiben ein, läßt den bedeckten Tiegel erkalten und schneidet mit einem Messer die auf dem Tiegelboden befindliche Legierung heraus. Das die Legierung umhüllende Natrium wird soweit als möglich abgeschnitten und der Rest des Natriums durch Einwerfen der Legierung in absoluten Alkohol vernichtet. Man trocknet dann die Legierung bei 60°, pulverisiert im Stahlmörser und bewahrt das metallglänzende Pulver vor Feuchtigkeit geschützt — am besten im eingeschmolzenen Glasrohr — auf.

b) **Herstellung von Zinkäthyl.** Man stellt sich zunächst folgenden Apparat zusammen: Eine tubulierte Retorte, von 200 ccm Inhalt mit angeschmolzenem 70 cm langen Halsrohr, über das ein kleiner Kühler geschoben ist, ist einerseits — am Tubus — mit einem Kohlendioxydentwicklungsapparat und andererseits am Kühlerrohrende mit einem Knierohr verbunden, das in einen 6—10 cm hoch mit Quecksilber beschickten Zylinder taucht.

Das Einleitungsrohr der Kohlensäure ist nahe am Tubus verengt. Der Verbindungsschlauch von Kühlerrohr und Knierohr ist durch einen Quetschhahn verschließbar. Die Retorte wird in ein Ölbad getaucht.

In die getrocknete Retorte bringt man 60 g mit $P_2O_5$ getrocknetes Äthyljodid, 30 g obigen Zinknatriums, 30—40 g ausgelesene und klein geschnittene Zinkspäne und 3 ccm über $CaCl_2$ getrockneten Essigäther (zur Beschleunigung der Reaktion). Dann füllt man den Apparat mit trockenem Kohlendioxyd. Der Zylinder ist vorläufig noch nicht mit Quecksilber beschickt. Sobald alle Luft verdrängt ist, schmilzt man mit einem Lötrohr das Kohlensäurezuleitungsrohr an der verengten Stelle ab, füllt Quecksilber in den Zylinder und erhitzt das Ölbad auf 125—130°. Nach ungefähr einer Stunde entweichen aus dem Zylinder brennbare Gase und das aus dem Kühler zurückfließende Äthyljodid verschwindet. Man erhitzt noch eine weitere Stunde, schraubt dann die Klemmschraube am Ende des Retortenhalses zu und richtet nunmehr den Kühler abwärts.

Dann legt man ein mit $CO_2$ gefülltes verschließbares Stöpselglas vor und destilliert das Zinkäthyl bei 200° ab. Zweckmäßig leitet man in die Vorlage einen langsamen Strom von Kohlendioxyd ein und wechselt dieselbe nach kurzer Zeit, da die erste Fraktion meist noch Äthyljodid enthält.

Zwecks längeren Aufbewahrens empfiehlt es sich, das Zinkäthyl in Glaskügelchen einzuschmelzen. Dieselben werden zu diesem Zwecke mit absolutem Äther beschickt, erwärmt und mit der Spitze in das Zinkäthyl eingetaucht.

Kautschukschläuche und -stopfen werden angegriffen und sind deshalb zu vermeiden.

Eine andere Methode zur Darstellung von Zinkäthyl aus Zink, frisch reduziertem Kupfer und Äthyljodid ist von Lachmann[1]) sehr genau beschrieben worden[2]). Zur Darstellung der Zinkpropyle und der höheren Homologen eignet sich vorteilhaft die Methode, die entsprechenden Quecksilberalkyle mit gekörntem Zink in geschlossenen Röhren auf 130° zu erhitzen[3]).

$$Hg(C_3H_7)_2 + Zn = Zn(C_3H_7)_2 + Hg.$$

---

[1]) Lachmann, A. 24, 31 (1900); C. 1900, II, 560, vgl. Lehrbuch Meyer-Jacobson I[1] S. 463.

[2]) Siehe ferner Pebal, A. 118, 22 (1861) u. 121, 105 (1862); Simonowitsch, C. 1899, I, 1066; Michael, Am. 25, 422 (1901).

[3]) Frankland und Duppa, A. 130, 122 (1864).

In obiger Weise lassen sich auch andere Metallalkyle (Mg, Hg[1]) usw.) gewinnen. Andererseits können aus dem Zinkalkyl die meisten übrigen Metallverbindungen dadurch dargestellt werden, daß man entweder 1. das Zink durch das betreffende Metall als solches substituiert (K, Na, Be, Al) oder 2. das Zinkalkyl mit einem Salz des Metalls ($HgCl_2$, $PbCl_2$, $SnCl_4$) umsetzt:

$$ZnR_2 + HgCl_2 = ZnCl_2 + HgR_2.$$

**Beispiele:** ad 1. Man fügt zum Zinkäthyl metallisches Kalium oder Natrium bei gewöhnlicher Temperatur in einer indifferenten Atmosphäre und gießt vom ausgeschiedenen Zink ab. Man bedient sich hierzu eines umgekehrten Trichters, durch dessen Rohr ein kräftiger $CO_2$-Strom geschickt wird. Das Alkalialkyl scheidet sich bei starkem Abkühlen kristallinisch ab.

ad 2. Man trägt unter guter Kühlung das getrocknete Quecksilberchlorid allmählich in das Zinkalkyl (äquimolekulare Menge) ein, erwärmt später und destilliert das Quecksilberäthyl ab. Beigemengtes Zinkäthyl wird durch Wasserzusatz zersetzt und das ausgeschiedene Zinkoxyd in der eben erforderlichen Menge Salzsäure gelöst[2]).

## B. Eigenschaften und Reaktionen.

Die Organometalle bilden bei gewöhnlicher Temperatur meist farblose, an der Luft rauchende, selbstentzündliche Flüssigkeiten. Bei starkem Abkühlen erstarren sie kristallinisch. Sie sind leicht flüchtig, jedoch nicht immer ohne Zersetzung.

**Versuch:** Man bricht die Spitze eines Zinkäthyl enthaltenden Glaskügelchens ab und schleudert den Inhalt auf eine Asbestplatte: er brennt mit weißer Flamme.

Bei den Alkylverbindungen des Zinks und Magnesiums bewirkt schon Wasser eine Zersetzung unter Abspaltung des zugehörigen Paraffins:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6.$$

**Versuch:** Man zerstößt die erforderliche Anzahl Kügelchen Zinkäthyls unter absolutem Äther, gießt die klare Lösung ab und läßt sie in Wasser eintropfen. Das durch ein Gasverbindungsrohr entweichende Äthan wird über Wasser aufgefangen.

Andere — wie z. B. die Hg-Verbindungen — sind zwar gegen Wasser noch beständig, nicht aber gegen Mineralsäuren. Sie gehen mit größter Leichtigkeit Umsetzungen ein, bei denen sich das Alkyl vom Metall trennt. Sie können also mit vielen Substanzen in Wechselwirkung gebracht werden. Die Halogene wirken mit großer Heftigkeit ein, bei Mäßigung der Reaktion verläuft diese beim Zinkalkyl wie folgt:

$$ZnR_2 + 2J_2 = ZnJ_2 + 2RJ.$$

Bei der Quecksilberverbindung wird hierbei nur ein Alkyl ausgetauscht:

$$HgR_2 + J_2 = HgRJ + RJ$$

und die entstehenden Quecksilberalkyljodide sind als salzartige Abkömmlinge einer wasserlöslichen starken Base $R \cdot Hg \cdot OH$ anzusprechen, die mit Hilfe von feuchtem Silberoxyd auch aus ihnen darstellbar ist[3]). Mit Phosphortrichlorid findet folgende Umsetzung statt:

$$2PCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2P(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$$

Die Einwirkung der Halogenalkyle, Aldehyde, Ketone, Säurechloride auf Organometalle u. a. wird weiter unten bei den

[1]) Frankland und Duppa, A. 130, 104 (1864); Chapmann, Z. 1866, 376.
[2]) Buckton, A. 109, 218 (1859). [3]) Seidel, J. pr. [2] 29, 134 (1884).

„Barbier-Grignardschen Reaktionen" besprochen werden [1]. Bei obigen Reaktionen kann man zuweilen statt der unbequem zu handhabenden fertigen Zinkalkyle ein Gemisch von Alkylhalogenid mit feingekörntem Zink direkt auf das Keton usw. einwirken lassen, wobei die Zwischenprodukte R·Zn·Hal in Reaktion treten.

Diese **„zinkorganischen Verbindungen"** sind in letzter Zeit mehrfach von Blaise [2] und Mitarbeitern zu Synthesen benutzt worden.

Schigorin [3] hat mittels **Natrium und Halogenalkyl**, ferner auch mittels **Natrium und Quecksilberalkyl** ähnliche Reaktionen bei Estern, Säurechloriden und Ketonen erzielt, wie sie mit den komplexen magnesiumorganischen Verbindungen erhalten werden (vgl. S. 433 und das praktische Beispiel S. 434). E. Beckmann hat gefunden, daß auch das **Kalzium** mit Halogenalkylen den Organomagnesiumverbindungen in Konstitution und Wirkung analoge Produkte liefert [4]. Pope und Gibson haben neuerdings auch Alkylverbindungen des **Goldes** dargestellt [5]. Durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Goldbromid in Äther entsteht *Diäthylgoldbromid* $(C_2H_5)_2AuBr$ (Schmp. 58°), das bei 70° explosionsartig zerfällt und in Berührung mit Wasser durch Licht zersetzt wird. Mit einer molekularen Menge in Chloroform gelösten Broms versetzt, verwandelt es sich in Monoäthylgoldbromid $C_2H_5 \cdot AuBr_2$.

Daß auch das **Platin** metallorganische Verbindungen eingehen kann, zeigten Pope und Peachey [6], die aus Platinchlorid und Magnesiummethyljodid in ätherischer Lösung ein *Trimethylplatinijodid* $(CH_3)_3PtJ$ und aus diesem mittels Silberoxyd die freie Base $(CH_3)_3PtOH$ darstellten.

## II. Organometallverbindungen des Magnesiums.

### (Barbier und Grignardsche Reaktion.)

Nach Zeltner [7] besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen der Stellung der Elemente im periodischen System und ihrer Fähigkeit, metallorganische Verbindungen zu bilden.

Diese Fähigkeit nimmt bei den Elementen der ersten Gruppe ihren Anfang, erreicht rapid ihr Maximum bei den Elementen der zweiten Gruppe, um dann wieder bis zur fünften Gruppe abzufallen. Elemente der sechsten und siebenten Gruppe bilden gar keine metallorganischen Verbindungen.

Die Metalle der achten Übergangsgruppe zeigen eine geringe Neigung zur Bildung von metallorganischen Derivaten.

*Die typischen metallorganischen Verbindungen werden von den Metallen der zweiten Gruppe gebildet.*

Zeltner stellte hierfür folgende Regel auf:

„Die Stabilität der verschiedenen metallorganischen Verbindungen in den Grenzen einer Gruppe des periodischen

---

[1] Vgl. hierzu die S. 1025—1039; ferner auch S. 412, 526, 788 ff. u. a. bei den betreffenden Abschnitten.

[2] Blaise, C. r. 148, 489 (1909); Bl. [4] 5, 681 (1909); A. ch. [8] 15, 556 (1909); C. 1908, I, 1530; 1909, I, 637 u. 1154; II, 267.

[3] Schigorin, B. 41, 2711 (1908).

[4] Beckmann, B. 38, 905 (1905).

[5] Pope u. Gibson, Soc. 91, 2061 (1907).

[6] Pope u. Peachey, Soc. 95, 571 (1909).

[7] Zeltner, J. pr. 77, 394 (1908).

Systems steigt 1. mit dem Atomgewicht des Metalls bei gleichem Radikal und 2. mit dem Molekulargewicht des Radikals bei gleichem Metall. Da aber der Zweck der Anwendung metallorganischer Verbindungen die Bildung intermediärer, instabiler Körper ist, so steigt die Anwendbarkeit der Metalle zu Synthesen mit dem Gefälle des Atomgewichtes. Die Vorzüge der Synthesen mit Magnesium beruhen also auf dessen kleinerem Atomgewicht. Danach wäre anzunehmen, daß berylliumorganische Verbindungen noch reaktionsfähiger sein sollten[1]).“

In der Tat sind von den Verbindungen der Metalle der zweiten Gruppe Hg, Zn, Mg die letzteren diejenigen, welche die größte Anwendung zu Synthesen aufweisen, und die Vorzüge der „Barbier- und Grignardschen Synthese“ wurzeln also ausschließlich in dem kleineren Atomgewicht des Magnesiums und nicht, wie vermutet werden könnte, in den veränderten Reaktionsbedingungen.

Nach neueren Forschungen von Spencer und Stokes[2]) reagieren aromatische Halogenderivate auch ohne Anwendung von Äther mit Magnesiumpulver beim Erwärmen unter Bildung von Verbindungen vom Typus RMgX, Jodbenzol z. B. nach den Gleichungen

$$C_6H_5J + Mg = C_6H_5MgJ \text{ und } 2\,C_6H_5J + Mg = (C_6H_5)_2 + MgJ_2.$$

Man erhitzt 40 g Jodbenzol mit 9 g Magnesiumpulver eine Minute lang zum Sieden. Es tritt eine Reaktion ein, bei welcher eine homogene hellgraue Masse gebildet wird. Nach dem Zersetzen mit Wasser erhält man Ausbeuten von 44 % Benzol und 54 % Diphenyl.

Beim Brombenzol tritt eine Reaktion erst nach 15 Minuten langem Kochen auf. Auch p-Jodtoluol, o-Bromtoluol, Bromanilin, p-Bromphenol und andere Halogenverbindungen konnten in Reaktion gebracht werden.

Die aliphatischen Halogenalkyle treten mit Magnesium, sowie auch Aluminium, Indium, Thallium in Reaktion, wenn man sie mit dem Metall bei hoher Temperatur im Schießrohr (ohne Äther) erhitzt[3]).

Ph. Barbier[4]) benützte als erster bei einem speziellen Falle statt des Zink- bez. Magnesiumdimethyls das freie Magnesium und Methylchlorid in ätherischer Lösung. Er veranlaßte seinen Schüler Victor Grignard mit dem Ausbau dieser Reaktion, und dieser hat denn auch schon in seiner ersten diesbezüglichen Abhandlung „Sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes“[5]) das Wesen der Reaktion, die jetzt allgemein nach ihm benannt wird, in umfassender Weise festgelegt. Grignard stellte fest, daß sich Magnesium mit Halogenalkylen und -arylen in Gegenwart von Äther schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Siedeerscheinung zu Doppelverbindungen vereinigt, die in überschüssigem Äther löslich sind. Sie sind nicht entzündlich und zeichnen sich durch hervorragende Reaktionsfähigkeit aus.

---

[1]) Verfasser vorliegender Arbeit (Simonis) hat vor einigen Jahren zahlreiche Versuche angestellt, metallisches Beryllium mit Jodalkyl und Äther nach Art der Grignardschen Methode in Reaktion zu bringen, jedoch ohne Erfolg — eine Lösung des Berylliums wurde in keinem Falle erzielt. [2]) Spencer und Stokes, C. 1908, I, 947; Soc. 93, 68 (1908).
[3]) Spencer u. Crewdson, C. 1909, I, 146. [4]) Barbier, C. r. 128, 110 (1899).
[5]) Grignard, Ann. d. l'Univ. de Lyon 1901, 6. Sér. 1, 2.

Die Isolierung dieser Substanzen ist nicht erforderlich, wenn man die Alkylmagnesiumverbindungen zu Reaktionen benutzen will; es genügt vielmehr, die zweite Reaktionskomponente zur ätherischen Lösung des Alkylmagnesiumsalzes — jetzt allgemein als „Grignards Reagens“ bezeichnet — hinzuzufügen und die gewünschte Umsetzung einzuleiten.

Nach den Angaben von Tschelinzeff [1]) ist Grignards Reagens wahrscheinlich ein Oxoniumderivat, das Äther als integrierenden Teil des Moleküls enthält. Tschelinzeff hat weiter darauf hingewiesen, daß auch gewisse tertiäre Amine, wie Diäthylamin, die Stelle von Äther vertreten können und daß bei Abwesenheit von Äther oder tertiärer Basen die Bildung von Grignardschem Reagens zwar nicht bei der Siedetemperatur des Äthers, aber doch bei höheren Temperaturen eintritt. Die Verbindungen, welche das Magnesiumderivat R · Mg · J mit Äther eingeht, besitzen nach Grignard die Formel I, nach v. Baeyer, Blaise u. a. die Formel II, nach neueren Untersuchungen Tschelinzeffs auch teilweise die Formel III.

$$\text{I}\quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Mg\cdot J \\ R \end{matrix} \qquad \text{II}\quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} MgR \\ J \end{matrix} \qquad \text{III}\quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} MgR \\ J : O\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

entsprechend mit Dimethylanilin:

$$\underset{\displaystyle C_6H_5}{(CH_3)_2\cdot N}\!<\!\!\begin{matrix} MgJ \\ R \end{matrix} \quad \text{bez.} \quad \underset{\displaystyle C_6H_5}{(CH_3)_2\cdot N}\!<\!\!\begin{matrix} MgR \\ J \end{matrix}$$

Die Schnelligkeit, mit der Magnesium von der Halogenverbindung angegriffen wird, ist bei sonst gleichen Bedingungen von der Art des Alkyl- oder Arylhaloids abhängig. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die Anwendung von Äther, tertiären Basen (Chinolin, Pyridin), Jod oder durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Nach Ansicht von Tingle und Gorsline [2]) ist die Ursache der Beschleunigung wahrscheinlich darin zu suchen, daß Äther mit dem Halogenalkyl eine Oxoniumverbindung $(C_2H_5)_2O\!<\!\!\begin{matrix} R \\ Hal \end{matrix}$ bildet, die sehr unbeständig sein muß und sich deshalb leicht mit Mg zu MgRHal vereinigt. Entsprechend ist der Reaktionsverlauf bei den tertiären Basen.

Bei der Kürze des mir zu dieser Arbeit zur Verfügung gestellten Raumes muß ich es mir leider versagen, weiter auf die so interessante theoretische Seite dieser Reaktionen, sowie auch auf ihre Bedeutung für die biologische Chemie [3]) näher einzugehen, ich muß mich vielmehr mit den Fragen beschäftigen, die die praktische Ausführung der Methoden und der Art und Weise des Arbeitens mit komplexen metallorganischen Verbindungen betreffen.

Zerewitnoff [4]) gelang es, aus Methyljodid, Magnesium und Amyläther eine komplexe Verbindung zu isolieren, die der Analyse zufolge die Formel $CH_3Mg\cdot J + (C_5H_{11})_2O$ besitzt und schöne, durchsichtige Kristalle von teilweise bedeutender Größe bildet.

Die ätherfreien Typen nennt Tschelinzeff „individuelle“ Alkylmagnesiumsalze, und als solche sollen sie der Übersichtlichkeit halber in den Gleichungen stets angeführt werden.

---

[1]) Tschelinzeff, B. 38, 3664 (1905). [2]) Tingle u. Gorsline, Am. 37, 483 (1907).
[3]) Willstätter, A. 350, 48 ff. (1906). [4]) Zerewitnoff, B. 41, 2244 (1908).

### A. Einführung des Magnesiums in die Halogenverbindungen.

Die Verbindungsfähigkeit des metallischen Magnesiums bleibt nicht bei den Halogenalkylen und -arylen stehen, sondern sie erstreckt sich auch auf die Halogenderivate der Zykloparaffine, die Bromfettsäureester, Bromphenoläther, die Bromkampher, bromierte aromatische Amine, Dihalogenide u. a. m.

Eine wichtige Rolle spielen bei der „Grignardschen Reaktion" die **Katalysatoren,** und zwar können diese sowohl einen hemmenden wie einen fördernden Einfluß ausüben. Nach dem Befunde Bischoffs [1]) wirken gewisse indifferente Körper wie Anisol, Phenetol, Essigester verzögernd. Das gleiche gilt vom Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ein geringer Zusatz von Methyl- oder Äthylmagnesiumhaloid beschleunigt dagegen die Einwirkung des Magnesiums auf Brombenzol. Baeyer [2]) konnte halogeniertes Anilin und Dimethylanilin mit Magnesium in Reaktion bringen dadurch, daß er es „aktivierte", d. h. mit einer dünnen Schicht Magnesiumjodid überzog [3]). Die **Aktivierung des Magnesiums** wird nach Baeyer in folgender Weise ausgeführt:

Magnesiumfeilspäne werden in Quantitäten von etwa 10 g in einem langhalsigen Rundkolben von etwa 150 ccm Inhalt über freier Flamme unter fortwährenden Drehen und Schwenken erhitzt und das halbe Gewicht Jod in kleinen Portionen eingetragen, in der Weise, daß ein erneuter Zusatz erst dann gemacht wird, wenn das zugefügte Jod verschwunden ist. Die Temperatur muß hoch sein, aber nicht so hoch, daß die Masse zu schmelzen anfängt. Die Operation erfordert deshalb längere Zeit, bei der angegebenen Menge Magnesium etwa eine viertel bis halbe Stunde. Das so erhaltene aktivierte Magnesium bildet ein mattgraues Pulver, welches mit der Zeit braun wird und sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden muß.

Die Anwendung von tertiären Aminen als Katalysatoren ermöglicht die **Bildung magnesiumorganischer Verbindungen in allen inerten Lösungsmitteln,** wie Benzol und Homologen, Ligroin, Terpenen usw.

Tschelinzeff empfiehlt folgendes Verfahren [4]):

Das Reaktionsgemisch wird in wasserfreiem Benzol auf einem Wasserbade bis zum Sieden des Lösungsmittels, oder überhaupt bis zum Beginn der Reaktion, d. h. bis sich weiße Flocken bilden, erwärmt; darauf stellt man das Bad zur Seite und überläßt die Reaktion, unter Schütteln und eventuellem Abkühlen, sich selbst, bis die Wärmeentwicklung aufgehört hat und das Magnesium ganz verschwunden ist; hiernach ist es ratsam, die Substanz noch einmal zu erwärmen, um die Reaktion ganz zu Ende zu führen. Ein kleiner Jodkristall kann oft die Erwärmung am Anfange des Versuchs ersetzen und nach Verlauf von 20—30 Minuten bei einer Temperatur von 30° oder sogar bei Zimmertemperatur die Reaktion hervorrufen. Als Katalysator diente von den tertiären Aminen hauptsächlich Dimethylanilin, jedoch ist es für den vollkommenen Erfolg der Arbeit bei den verschiedenen Haloïdverbindungen durchaus nicht gleichgültig, welche Radikale mit dem Stickstoffatom im Amin verbunden sind.

Die Methode erlaubt — und das ist ihr Vorteil — auch das Arbeiten bei höherer Temperatur und dürfte vor allem bei solchen Halogenverbindungen in Betracht kommen, welche schwer mit dem Magnesium in Reaktion treten, z. B. auch bei dem p-Bromtoluol. Nach den Erfahrungen des Verfassers (Simonis) erfolgt übrigens beim p-Bromtoluol die Einwirkung auch in der ätherischen Lösung quantitativ, wenn man nur lange auf dem Wasserbade kocht und die Äthermenge nach und nach um das Vier- oder Fünffache der beim Methyljodid usw. üblichen Menge vergrößert.

---

[1]) Bischoff, B. 38, 2078 (1905). [2]) v. Baeyer, B. 38, 2759 (1905).
[3]) Vgl. hierzu Wohl, B. 38, 4112 (1905). [4]) Tschelinzeff, B. 37, 4539 (1904).

## Darstellung einer „Grignardschen Lösung".

Die zum Versuche verwendeten Apparate müssen vollkommen frei von Feuchtigkeit, am besten in der Wärme getrocknet sein. Bei gewöhnlichen Laboratoriumsversuchen ist es zweckmäßig, zu einem langen, trockenen Rückflußkühler (Kugelkühler) zwei passende trockene Rundkolben zur Hand zu haben. Die Reaktion wird sehr gefördert durch Anbringen eines Rührers. Letzterer ist unbedingt erforderlich, falls die in Reaktion zu bringende Substanz sich in Äther bez. dem verwendeten Lösungsmittel nur unvollkommen löst. Die Substanz wird unter solchen Umständen im Achatmörser möglichst fein pulverisiert, ev. nochmals getrocknet und dann in dem Lösungsmittel aufgeschlämmt. Verfasser benutzt in diesem Falle mit gutem Erfolg einen Apparat nebenstehender Form (Abbildung 24).

Der Kugelkühler ist an beiden Enden verengt, bis auf einen ganz geringen Spielraum für den durchgehenden Rührer. In das Kühlrohr wird unten ein Loch eingeblasen und oben eine seitliche Allonge angesetzt. Das Rühren geschieht durch eine Mamlocksche Turbine, an welcher der Rührer mit einem Stückchen Gummischlauch befestigt ist. Letzterer ermöglicht eine größere Beweglichkeit des Apparates, und man kann durch seitliches Verrücken des Kolbens und Rührers sowohl das Kühl- bez. das Heißwasserbad bequem unterschieben, als auch den Reaktionsverlauf im Kolbenboden von unten verfolgen.

Der Kolben ist ein weithalsiger, starker Rundkolben und wird mit einem völlig luftdicht schließenden Korken am Kühler befestigt. Der Rührer besitzt die in der Zeichnung ersichtliche Form, die ein Herausziehen aus dem Kolben ermöglicht. Oberhalb des Kühlers ist ein verschiebbares Stückchen Kork eingeführt, das eine Senkung des Rührers und dadurch das Durchstoßen des Kolbens verhindern soll.

Die seitliche Allonge dient zum Einführen der aufgeschlämmten Substanz und kann während der Reaktion verschlossen werden, da die Verengung am Rührer nicht ganz luftdicht schließt.

Das eingeblasene Loch muß genügend groß sein und dient zum Zu- und Abfluß des Lösungsmittels aus dem Kühlrohr.

Den gleichen Dienst tut auch ein mehrfach tubulierter Kolben, durch dessen einen Tubus der Kühler geht, durch den anderen der Rührer (mit Stopfbüchsendichtung) und durch einen dritten ein Thermometer (Abb. 25)[1].

Abbildung 25. Dreihalsiger Rundkolben.

Abbildung 24. Apparat mit Rührwerk zu Grignardschen Reaktionen.

Ist eine Reaktionssubstanz in Äther oder dessen Ersatz vollkommen löslich, so ist das Rührwerk nicht erforderlich, obgleich zu beachten ist, daß ein solches die Reaktion sehr fördert. Es genügt dann ein gewöhnlicher (Kugel)kühler, der oben mit einem Chlorkalziumrohr versehen ist.

Auch die zur Verwendung kommenden Materialien müssen absolut wasserfrei sein. Als Magnesium benutzte man früher dünnes, käufliches Band, das zwar gut wirkt, aber den Nachteil hatte, daß es blank gerieben werden mußte. Klages[2]) hat zuerst Magnesiumspäne empfohlen. Solche werden jetzt speziell zum Zweck der Grignardschen Reaktion hergestellt und sind käuflich zu beziehen. Die Magnesiumspäne dürfen nicht in Papierhüllen aufbewahrt werden, widrigenfalls sie im Luftbad getrocknet werden

[1]) Vgl. auch die Zeichnungen B. 39, 1149 (1906) (Hesse).
[2]) Klages, B. 35, 2637 (1902).

müssen. Man bewahrt sie in Glasstöpselflaschen und vor und nach dem Abwägen im Exsikkator. Das Halogenalkyl wird zweckmäßig auch über hineingegebenem geschmolzenem Chlorkalzium oder Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Der Äther wird durch Natriumscheiben oder eingepreßten Natriumdraht von jeder Spur Wasser befreit und mit einem Stopfen verschlossen, in welchen ein Chlorkalziumrohr eingesetzt ist.

Der käufliche, gewöhnliche Äther enthält meist neben Wasser auch Alkohol. Um diesen zu entfernen, schüttelt man den Äther mit dem doppelten Volumen Wasser, trennt im Scheidetrichter und trocknet den Äther zunächst mit Chlorkalzium, später mit Natrium. Man destilliert dann den Äther in eine mit Chlorkalziumrohr verschlossene Vorlage ab und bewahrt ihn über Natrium auf.

In den Kolben wird zuerst das Magnesium, dann das Halogenalkyl und der Äther eingegeben.

Der Kolben muß in einer Eis-Kochsalzmischung eingebettet sein, sobald man mit größeren Mengen von Methyljodid, Äthylbromid usw. zu arbeiten gedenkt. Bei einwandsfreien, gut getrockneten Materialien geht nämlich die Reaktion sogleich nach dem Zusammengießen der Komponenten vor sich. Sie kann ohne Kühlung heftig werden.

Als Verfasser 36 g Magnesium mit 170 g Bromäthyl auf einmal in Reaktion zu bringen suchte, wurde diese so heftig, daß ein Teil des Reaktionsgemisches aus dem (über 2 m langen!) Kühler herausgeschleudert wurde. Erst durch völliges Einbetten des Kolbens in Eis-Kochsalz (— 20°) vor Zugabe des Äthers wurde die Einwirkung ermöglicht.

In solchen Fällen ist es vorteilhaft, nicht die ganze Menge des Alkylhaloids auf einmal zuzugeben, sondern in dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, die ätherische Alkylhaloidlösung portionsweise einzugießen.

Bei kleineren Mengen, z. B.

4,2 g Magnesium,
24,9 g Methyljodid oder 19,9 g Äthylbromid und
40—50 ccm Äther[1]),

wird das Eintreten der Reaktion — erkennbar an der beginnenden Trübung — zuweilen verzögert und muß durch gelindes Erwärmen eingeleitet werden. Bei aromatischen Halogenarylen muß sogar längere Zeit gekocht werden. Die Hauptmenge des Magnesiums braucht sich schon nach kurzer Zeit auf. Der Rest bedarf einiger Zeit zur Lösung. Der Kolben wird dann aus der Lösung herausgenommen.

Die Reaktion ist beendet, sobald keine Gasbläschen mehr aufsteigen und der Kolben unterhalb der Substanz sich kalt anfühlt.

Ist viel Magnesium unverbraucht, so fügt man etwas absoluten Äther hinzu, ev. auch einige Tropfen des Halogenalkyls, doch ist ein Überschuß des letzteren durchaus zu vermeiden, da sich ein solcher mit dem Magnesiumhalogenalkyl eventuell umsetzen kann wie folgt:

$$R \cdot Mg \cdot Hal + RHal = R_2 + MgHal_2.$$

Man versucht vielmehr das Magnesium durch Rühren und Erwärmen in Lösung zu bringen. Auch längeres Stehen (über Nacht) unter gutem Verschluß des Apparates führt oft zum Ziel.

Das ungelöste Magnesium ist insofern oft für die Weiter-

---

[1]) Die Technik arbeitet mit erheblich größeren Mengen. So sind im D.R.P. 154654 folgende Zahlen angegeben: 7,5 kg Magnesium, 51,2 kg Bromanisol und 150 kg Äther!

bearbeitung von Nachteil, als es sich beim späteren Zusatz von Säure in dieser unter Wasserstoffentwicklung löst, welch letztere dann zu Reduktionsvorgängen Anlaß geben kann. In diesem Falle tut man gut, das Grignardsche Reagens vor Zusatz der einwirkenden Substanz vom Magnesium in dem zweiten Kolben (s. S. 1018) abzugießen oder in einen Tropftrichter, um später aus diesem das Reagens zu der im zweiten Kolben befindlichen Substanz-Äthermischung tropfen lassen zu können.

Die **Versuchsanordnung bei Anwendung von Methylbromid** (statt -jodid) ist auf S. 1024 beschrieben.

Mit gleichem Erfolg reagiert das Magnesium auch gegen die höheren Alkylbromide und -jodide, wie die Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl- und Heptylbromide, doch wird die Reaktion mit der Vergrößerung des Alkyls immer träger. Bei Phenylbromid und Benzylbromid bez. -chlorid muß schon stärker erhitzt werden, noch mehr bei den drei Tolylbromiden, Anisyljodiden[1]) und dem $\alpha$-Naphtylbromid[2]).

**Beispiel:** Flüssiges $\alpha$-Bromnaphtalin (20,7 g) wird mit einer kleinen Menge absoluten Äthers vermischt und mit der berechneten Menge Magnesiumspäne (2,4 g) und einer Spur Jod oder besser einigen Tropfen Jodmethyl bis zum Eintritt der Reaktion bez. völligen Lösung des Metalls unter weiterem Zusatz von Äther auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen der Ätherlösung scheidet sich das $\alpha$-Naphtylmagnesiumbromid in farblosen, schönen Kristallen aus.

Auch kompliziertere Halogenverbindungen treten noch in Reaktion, wie Hexahydro-phenylchlorid $C_6H_{11}Cl$, Bromkampfer $C_{16}H_{15}OBr$, Triphenylchlormethan $CCl(C_6H_5)_3$, Pinenchlorhydrat, $\omega$-Bromstyrol, Dimethylamino-phenylbromid[3]) usw. Doch verläuft bei den höheren Alkyljodiden die Reaktion nebenbei auch im Sinne der Wurtz-Fittigschen, z. B.: $2\,C_6H_{13}Br + Mg = MgBr_2 + C_{12}H_{26}$[4]). Das gleiche gilt von dem Benzylbromid und den Arylbromiden im allgemeinen.

Bei den mittels Isopropyljodid oder tertiären Alkyljodiden hergestellten Grignardschen Lösungen hat man zuweilen eine Jodwasserstoffabspaltung und Bildung von Olefin- und Paraffinkohlenwasserstoffen — zumal in der Hitze — beobachtet[5]).

Diese Halogenalkyle reagieren also nicht oder nur zum Teil normal.

Auch das Allyljodid und -bromid addiert sich nicht ohne weiteres an Magnesium an[6]), und erst neuerdings ist es Jaworski[7]) gelungen, Alkohole der Allylreihe nach der Barbier-Grignardschen Methode zu erhalten, und zwar wie folgt:

Magnesiumband wurde zuerst mit Allyljodid oder -bromid in ätherischer Lösung angeätzt, dann gut mit Äther gewaschen, mit 10—20 ccm Äther übergossen und dazu ein Gemisch von Halogenalkyl und der angewandten karbonylhaltigen usw. Verbindung tropfenweise zugegeben. Das Gemisch muß bei sehr stürmischer Reaktion noch mit Äther verdünnt werden.

Falls eine feste additionelle Verbindung ausfällt und die weitere Reaktion stört, ist es praktisch, das Magnesium ebenfalls in Portionen zuzugeben.

Beim Allylbromid dürfte dieses sogar stets erforderlich sein.

Das Reaktionsprodukt wird in wäßrigen Äther gegossen und die Zersetzung durch Wasser und Säure vervollständigt.

Bei 15 g Magnesium soll die Reaktion zwei bis drei Stunden dauern. Bei kürzerer Dauer ist die Ausbeute geringer.

---

[1]) Baeyer und Villiger, B. 35, 3025 (1902).
[2]) Acree, B. 37, 626 (1902). [3]) Ehrlich und Sachs, B. 36, 4296 (1903).
[4]) Grignard u. Tissier, C. r. 132, 835 (1901). [5]) Tschelinzeff, Ж. 36, 549 (1904).
[6]) Grignard, C. r. 138, 1108 (1901); A. ch. [7] 24, 450 (1901); Houben, B. 36, 2898 (1903) [7]) Jaworski, C. 1908, II, 1412.

So erhielt Jaworski aus Aceton, Magnesium und Allylbromid das Allyldimethylkarbinol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CO \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OH \\ C_3H_5 \end{matrix}$$

und mit Acetophenon, Benzophenon usw. die entsprechenden Allylkarbinole.

Die Alkylchloride bedürfen im allgemeinen erst einer Anregung zur Reaktion durch Zusatz einer Spur Jod, Sublimat oder fertiger Magnesiumhalogenalkyllösung.

Weiter ist die Beobachtung zu vermerken, daß in gewissen Fällen die Alkylmagnesiumchloride bez. -bromide andere Produkte ergeben als die gleichen Alkylmagnesiumjodide.

## Einwirkung von Magnesium auf dihalogenierte Kohlenwasserstoffe.

Die Verbindungen mit zwei Halogenen addieren keineswegs — wie man aus der Reaktion der Monohalogenalkyle schließen könnte — ohne weiteres auch zwei Atome Magnesium unter Bildung von Dimagnesiumalkylen-bromiden. So fanden Grignard und Tissier[1]), daß beispielsweise das Äthylenbromid unter dem Einfluß von Magnesium in ätherischer Lösung in Äthylen (und $MgBr_2$) zerfällt und auch das Trimethylenbromid gasförmiges Trimethylen neben Propylen bildet.

In Ergänzung dieses Befundes konnten jedoch Ahrens und Stapler[2]) feststellen, daß man unter Umständen auch Organomagnesiumverbindungen mit dem Äthylenbromid erhalten kann, und zwar sowohl solche an einem wie an beiden Bromatomen, d. h. Lösungen von $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Br$ und $Br \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Br$.

Die Genannten verfuhren wie folgt:

1 Mol.-Gew. Äthylenbromid wurde in der doppelten Menge trocknem Äther gelöst und 1 Mol.-Gew. Magnesiumband zugegeben; ein langer aufsteigender Kühler war mit dem Kolben verbunden. Bei gewöhnlicher Temperatur setzte die Reaktion nach kurzer Zeit stürmisch ein, in der Kältemischung verlief sie ruhiger. Zur Beendigung der Umsetzung wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Es schieden sich als Reaktionsprodukt etwas graue durchsichtige Kristalle ab, die sorgfältig mit absolutem Äther gewaschen und darauf sofort durch Überleiten von trockner Luft vom Äther befreit wurden. Die Analyse der neuen Verbindung lieferte auf die Formel $[CH_2Br \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot Br + (C_2H_5)_2O]$ stimmende Zahlen. Wasser bewirkt eine stürmische Zersetzung der Kristalle. Als auf die ätherische Lösung derselben Benzaldehyd zur Einwirkung gebracht wurde, konnte die additionelle Verbindung

$$\left[ C_6H_5 \cdot CH \langle \begin{matrix} OMgBr \\ CH_2 \cdot CH_2Br \end{matrix} + \text{Äther} \right] \text{ gefaßt werden.}$$

Bei einem Versuche wurde etwas Jod zu der ätherischen Äthylenbromidlösung zugefügt. Das Produkt der sehr stürmischen Reaktion war ein dickes Öl, in welchem die Organomagnesiumverbindung vermutet wurde, bei welcher beide Bromatome Magnesium angelagert hatten, denn mit Benzaldehyd wurde eine Verbindung erhalten, die der Analyse zufolge die Formel

$$C_6H_5 \cdot CH \langle \begin{matrix} OMgBr \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \langle \begin{matrix} OMgBr \\ C_6H_5 \end{matrix} \text{ besaß.}$$

Auch das Trimethyl-äthylenbromid $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ addierte ein Atom Magnesium.

---

[1]) Grignard und Tissier, C. r. 132, 835 (1901).

[2]) Ahrens und Stapler, B. 38, 1296 u. 3259 (1905); vgl. Bischoff, B. 38, 2078 (1905).

Bezüglich des Trimethylenbromids konnten Zelinsky und Gutt die Tatsache feststellen[1]), daß neben der von Grignard beobachteten Hauptreaktion (Bildung von Trimethylen und Propylen) noch eine Nebenreaktion stattfindet, derart, daß auf ein Molekül der Di-magnesiumverbindung ein solches der Monomagnesiumverbindung unter Austritt von Magnesiumbromid einwirkt:

$$CH_2\begin{cases} CH_2Br \longrightarrow & \overline{Br\cdot}\,|\, CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Br \\ CH_2Br \longrightarrow & Br\cdot\overline{Mg\cdot}\,|\, CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Br; \end{cases}$$

denn bei dem Einleiten von Kohlendioxyd entsteht ein Additionsprodukt (s. später S. 1038), das beim Zersetzen mit verdünnten Säuren die Korksäure

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \end{array} \quad \text{liefert.}$$

Das Pentamethylendibromid reagiert mit Magnesium an beiden Bromatomen normal[2]) und bildet

$$CH_2\begin{cases} CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Br \\ CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Br. \end{cases}$$

Aus Jodoform, Äther und Magnesium entsteht ausschließlich Acetylen[3]).

Die mehrfach halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffe sind bisher noch verhältnismäßig wenig auf ihre Reaktion gegen Magnesium hin bearbeitet bez. zu Synthesen benutzt worden. Das p-Dibrombenzol reagiert nach Boudroux[3]) auf Magnesium bei Gegenwart von Äther unter Bildung der Organomagnesiumverbindung $Br\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot Br$; auch das p-Chlorbrombenzol gibt noch $Cl\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot Br$; das p-Dichlorbenzol reagiert dagegen nicht.

## B. Einwirkung des Grignardschen Reagenses auf die Substanz.

Die Zugabe der Grignardschen Lösung (im Tropftrichter)[4]) zur Substanzlösung (im Kolben) ist dann vorzuziehen, wenn es wünschenswert ist, die Substanz und nicht das Reagens während der wechselseitigen Einwirkung im Überschuß zu halten.

Im allgemeinen verfährt man umgekehrt so, daß die Substanzmischung (im Tropftrichter) zum Grignardschen Reagens (im Kolben) zugetropft wird.

Unter Umständen lassen sich auch Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, mit Grignardschen Lösungen umsetzen, wenn man sie in gebeuteltem Zustande in letztere einträgt.

In bezug auf die Mengenverhältnisse ist folgendes zu berücksichtigen: Soll nur ein Mol.-Gew. Alkylmagnesiumhaloid in Reaktion gebracht werden, so berechnet man die Anteile genau und nimmt nicht mehr als $^1/_4$ Mol. Überschuß am Reagens, sollen zwei oder mehr Mol.-Gew. einwirken, ist ein Überschuß von $1-1^1/_2$ Mol.-Gew. meist für die Ausbeute von Vorteil. Man hüte sich jedoch vor zu großen Überschüssen, da solche oft zu Nebenreaktionen, z. B. Wasserabspaltungen, Anlaß geben.

---

[1]) Zelinsky und Gutt, B. 40, 3049 (1907).

[2]) Grignard und Vignon, C. r. 144, 1358 und C. 1907, II, 681; vgl. B. 40, 4065 (1907). [3]) Bodroux, C. r. 136, 1138 (1903); C. 1903, I, 1403.

[4]) S. S. 1020.

Die Substanz muß vollkommen frei von Wasser sein, wenn möglich kurz vor der Verwendung in der Wärme getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt werden.

Nach dem Abwägen wird sie in absolutem Äther gelöst oder in solchem aufgeschlämmt (s. S. 1018). Ist sie in Äther völlig unlöslich, so kann auch Benzol als Lösungsmittel verwendet werden. Die Annahme, daß bei den Barbier-Grignardschen Synthesen Äther als Reaktionsmedium notwendig sei, ist schon von Klages[1]) als unzutreffend erkannt worden. Er verwendete Benzolkohlenwasserstoffe, die auch gelegentlich durch ihren höheren Siedepunkt Vorteile bieten.

Der Kolben mit der Alkylmagnesiumlösung wird nunmehr in eine Kältemischung eingebettet und dann erst die gelöste Substanz hinzutropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen erzeugt zuweilen unter Zischen eine Reaktion und Bildung fester Teilchen. Man schüttle fortwährend bez. lasse das Rührwerk dauernd im Gange. Im kalten Kühler ausgeschiedene Substanzteilchen werden durch vorgewärmten Äther unter zeitweiser Abstellung der Kühlung heruntergespült.

Ist alles zugetropft, so wird zweckmäßig noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen. Die ursprünglich ausgeschiedene Reaktionsmasse geht hierbei oft wieder in Lösung, zuweilen bleibt sie als Klumpen oder Randkruste ungelöst.

War die Substanz im verwendeten Lösungsmittel nur zum Teil löslich, so ist eine Kühlung beim Eintragen nicht erforderlich, und es muß nach beendetem Zusatz noch mindestens zwei bis drei Stunden erwärmt und gerührt werden, da sonst die Ausbeute gering ist.

Nunmehr wird der Kolben mit Inhalt von neuem stark abgekühlt und Eis in Form kleiner Stückchen eingetragen. Sie schmelzen unter Zersetzen der additionellen Verbindung. Dann gibt man noch Wasser und verdünnte Salzsäure[2]) hinzu in einer Menge, die hinreicht, um alles Magnesium in $MgCl_2$ zu verwandeln; z. B. 60 g einer Salzsäure von 25 % Gehalt auf die oben (S. 1019) angegebenen Mengen. Die weitere Behandlung des Reaktionsgemisches richtet sich dann nach der Natur der zu erwartenden bez. vorhandenen Substanz. Ist dieselbe ätherlöslich, so ist es am bequemsten, sie durch mehrfaches Ausäthern, ev. unter Aussalzen, dem Gemisch zu entziehen, doch muß das Ausäthern so lange fortgesetzt werden, als eine verdampfte Probe des Äthers einen Rückstand hinterläßt. Mitunter erscheint zwischen der wäßrigen und der ätherischen Schicht noch eine dritte Schicht. Es muß in diesem Falle noch mehr Wasser zugefügt werden, bis letztere beim Schütteln und Absitzenlassen verschwindet.

In die vereinigten Ätherlösungen gehen aber Anteile der Salzsäure über. Auch ist der Äther — falls Jodalkyl verwendet wurde — durch Jod rotbraun gefärbt. Ferner können Verunreinigungen, Nebenprodukte oder unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden sein. War letzteres ein Aldehyd, so schüttelt man die ätherische Lösung mit frischer starker Natriumbisulfitlösung aus. Hierbei verschwindet gleichzeitig die Braunfärbung infolge Absorption des freien Jods, und auch die freie Salzsäure wird abgestumpft. Die Menge des Bisulfits darf deshalb nicht zu gering gewählt werden. Hatte das Ausgangsmaterial im Gegensatz zu der zu erwartenden Substanz den Charakter einer Säure, so werden die

---

[1]) Klages, Ber. 36, 668 u. 4278 (1903).

[2]) Statt Salzsäure kann man auch verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure, Weinsäure usw. nehmen.

unverändert gebliebenen Anteile desselben durch Schütteln mit Sodalösung beseitigt, wobei ebenfalls freies Jod und die Salzsäure entfernt werden. Ein weiteres, gelinderes Mittel zum Entfernen der Salzsäure ist das Dinatriumphosphat in wäßriger Lösung. Der durch Ablassen der wäßrigen Schicht befreite Äther wird noch mit wenig reinem Wasser gewaschen und über geglühtem Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Chlorkalzium u. a. getrocknet, dann erst verdunstet (im Vakuum) oder bei hitzebeständigen Substanzen auf dem Dampfbade weggesiedet.

Die weitere Reinigung der erhaltenen Substanz hängt von ihren physikalischen Eigenschaften bez. chemischen Charakter ab. So eignet sich zuweilen die Destillation im Wasserdampfstrom. Besitzt die Substanz basischen Charakter, so würde die Salzsäure durch Salzbildung die Möglichkeit des Ausätherns verhindern. Unter diesen Umständen ist es zuweilen vorteilhaft, das additionelle Produkt statt mit Salzsäure mit Kalilauge zu zersetzen.

Es ist immer in Erwägung zu ziehen, daß die Barbier-Grignardsche Reaktion nach verschiedenen Richtungen hin verlaufen kann, also leicht Substanzgemische resultieren können.

Meist ist es schwer, das resultierende Produkt völlig jodfrei zu erhalten (so daß eine Probe, am Kupferdraht verbrannt, keine Flammenfärbung gibt). Dies macht sich besonders dann als nachteilig bemerkbar, wenn das Produkt nicht durch Umkristallisieren usw. gereinigt werden kann. Ist nämlich das restierende Produkt ölig, so lassen sich die letzten Spuren des nicht in Reaktion getretenen Alkyljodids schlecht — selbst durch Erwärmen im Vakuum nicht — entfernen.

Verfasser hat in diesem Falle eine wäßrige Silberfluoridlösung als vorteilhaft gefunden. Man schüttelt mit dieser die ätherische Substanzlösung mehrmals aus. Das entstandene Jodfluorsilber löst sich im Überschusse des wäßrigen Fluorsilbers auf.

Diese Schwierigkeiten legen es nahe, möglichst statt der Alkyljodide die entsprechenden flüchtigeren Bromide zu benutzen. Es gelingt dann meist ohne besondere Reinigungen, ein halogenfreies Rohprodukt zu erhalten.

Beim Methylbromid muß wegen seines gasförmigen Aggregatzustandes die übliche Versuchsanordnung etwas geändert werden. Hat man keine absolut ätherische Lösung desselben zur Hand, so verfährt man beispielsweise wie folgt: Ein weithalsiger Kolben von ca. 500 ccm Inhalt, der in einer Kältemischung steht und durch einen Kork mit doppelter Bohrung verschlossen ist, wird mit der erforderlichen Menge Magnesium und absolutem Äther (50 ccm auf 2,4 g Magnesium) beschickt. In der einen Bohrung steckt ein Gaszuleitungsrohr, in der andern ein Rückflußkühler. Das verflüssigte Methylbromid (Siedepunkt $+4{,}5^{0}$), das in kleinen Fläschchen mit ausgezogenem Halse käuflich ist, wird in einer Kältemischung stark abgekühlt und der Flaschenhals nach dem Einritzen mit einer glühenden Glasspitze abgesprengt, sogleich ein kurzer Schlauch übergezogen und das Ende des letzteren mit obigem Gaszuleitungsrohr verbunden. Durch Herausnehmen aus der Kältemischung und Einstellen in warmes Wasser wird das vergasende Methylbromid in den Kolben getrieben. Die Reaktion tritt sogleich ein, und das Magnesium löst sich eventuell nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig. Nun wird das Gaszuleitungsrohr gegen einen Tropftrichter ausgetauscht, welcher die ätherische

Lösung der Substanz enthält, die in Reaktion gebracht werden soll, und diese hinzugetropft. Das Gemisch wird dann weiter so behandelt, wie oben beim Alkyljodid beschrieben wurde.

## C. Reaktionen der Alkylmagnesiumhalogenide.

Die Alkylmagnesiumhalogenide sind von einer eminenten Reaktionsfähigkeit. Schon Barbier und Grignard erkannten ihre Verwertbarkeit zu Synthesen mancher Art, und mit hervorragendem experimentellen Geschick hat Grignard die Grundlagen geschaffen, auf denen von ihm und zahlreichen andern Forschern mit nahezu beispiellosem Erfolge weiter gearbeitet werden konnte.

Wir finden deshalb die Organo-magnesiumverbindungen schon in manchen Kapiteln dieses Werkes vertreten.

*1. Befreit man ätherische Lösungen der komplexen Magnesiumverbindungen vom Lösungsmittel durch Abdampfen des Äthers und zerlegt die Ätherate durch Erhitzen im Vakuum auf höhere Temperatur, so verändern sie sich, werden in Äther unlöslich und erhitzen sich bei Luftzutritt infolge Oxydation.*

*2. Mit Wasser zersetzen sich Grignardsche Lösungen unter heftiger Reaktion und Bildung von Kohlenwasserstoffen:*

$$Mg\langle{}^{CH_3}_{J} + H_2O = CH_4 + Mg\langle{}^{OH}_{J}.$$

Daher ist bei der Herstellung solcher Lösungen und bei ihrer Einwirkung auf Substanzen jede Feuchtigkeit peinlichst fernzuhalten. Eis wirkt weniger heftig als Wasser.

**Beispiel**[1]**:** 2—3 g Amyljodid oder Isoamyljodid werden unter Zusatz der theoretischen Menge (0,3—0,35 g) trocknen Magnesiums in einem 50 ccm-Kolben erhitzt, bis nach einer halben Minute eine Reaktion eintritt, welche dann ohne weitere Wärmezuführung zu Ende geht. Setzt man nach der Abkühlung tropfenweise Wasser zu, so entsteht das Pentan, welches, durch die entwickelte Wärme zum Sieden gebracht, bei seinem Entweichen am Kolbenhals verbrannt werden kann.

*3. Die gleiche Zersetzung findet mit anderen hydroxylhaltigen Verbindungen statt, wie Alkoholen, Phenolen, Säuren usw.*

$$Mg\langle{}^{C_2H_5}_{J} + ROH = C_2H_6 + Mg\langle{}^{OR}_{J}.$$

Diese Reaktion ist von Tschugaeff[2]) zur qualitativen Erkennung und von Zerewitnoff[3]) zur quantitativen Bestimmung von Hydroxylgruppen vorgeschlagen worden[4]).

Statt des Äthyläthers wird zur Herstellung der Grignardschen Lösung in diesem Falle der hochsiedende Amyläther[5]) benutzt. Die Lösung kann dann in einer gut verkorkten Flasche längere Zeit (drei bis vier Wochen) ohne Veränderung aufbewahrt werden. Als geeignetes Lösungsmittel für die hydroxylhaltige Substanz schlägt Zerewitnoff entwässertes Pyridin vor. Die Apparatur und Arbeitsweise ist in den „Berichten" Bd. 40 S. 2026 genau beschrieben. Einige zu beachtende Vorsichtsmaßregeln sind noch B. 41 S. 2235 (1908) angegeben[6]).

---

[1]) Spencer, B. 41, 2302 (1908). [2]) Tschugaeff, B. 35, 3912 (1902).
[3]) Zerewitnoff, B. 40, 2023 (1907). [4]) Siehe das Kapitel: Hydroxylgruppe, S. 767.
[5]) Regenerierung desselben B. 40, 2031 (1907).
[6]) Siehe auch S. 767/8 dieses Werkes.

Die angeführte Eigenschaft kann man auch zur Trennung hydroxylhaltiger Substanzen von hydroxylfreien benutzen, insbesondere zur **Trennung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen.**

Das zu trennende Gemisch wird zu der überschüssigen Jodmethylmagnesiumlösung gegeben. Hierbei entsteht Methan, und der Alkohol geht in die nicht flüchtige Verbindung $R \cdot O \cdot MgJ$[1]). Von dieser kann der Kohlenwasserstoff durch Abdestillieren getrennt werden.

Wie die Alkohole, so verhalten sich auch die Merkaptane:

$$RSH + CH_3MgJ = CH_4 + RSMgJ.$$

Aus dem Volumen des entwickelten Methans kann der — SH-Gehalt der Substanz bestimmt werden. Apparat und Arbeitsnachweise s. B. 40, 2026 (1902) und B. 41, 2236 (1908).

Allgemein läßt sich die Anzahl „aktiver" Wasserstoffatome einer Substanz auf diese Weise ermitteln[2]).

*4. Mit Ammoniak, Hydrazin, primären und sekundären Aminen, sowie den Salzen*[3]) *dieser Basen findet ebenfalls Paraffinbildung statt:*

$$C_2H_5MgJ + RNH_2 = C_2H_6 + R \cdot NH \cdot MgJ.$$

Wenn man primäre Amine mit einer amylätherischen Lösung von Magnesiumjodmethyl erhitzt, so wird ein zweites Mol. Methan freigemacht, vermutlich nach der Gleichung:

$$RNHMgJ + CH_3MgJ = RN(MgJ)_2 + CH_4.$$

Dieses Verhalten bedeutet einen Unterschied gegenüber sekundären Aminen, die stets, auch beim Erhitzen, nur ein Mol. $CH_4$ entwickeln. Da tertiäre Amine keinerlei Gasentwicklung zeigen, so kann diese Reaktion zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Amine dienen[4]). Durch quantitative Messung des entwickelten Methans aus einer abgewogenen Menge Substanz kann man die Anzahl $NH_2$- oder NH-Gruppen in einer solchen bestimmen[5]).

*5. Sauerstoff oder auch Schwefel werden addiert unter Bildung von Alkoholaten*[6]) *und Merkaptiden, bzw. deren Doppelverbindungen:*

$$RMgX + O = R \cdot O \cdot MgX$$
$$RMgX + S = R \cdot S \cdot MgX.$$

Manche Forscher leiten deshalb zur Vermeidung einer Luftoxydation beim Auflösen des Magnesiums in die ätherische Alkylhaloidlösung einen Wasserstoffstrom ein.

Sehr eingehend untersucht sind die sich hierbei abspielenden Vorgänge in der aromatischen Reihe, wo man nach Oxydation und Zersetzung mit Wasser die Bildung von Phenolen festgestellt hat. Nebenbei entstehen auch Peroxyde[7]) und bei den Schwefelverbindungen Thioäther und Disulfide[8]).

Nach Taboury[9]) wird zunächst die Darstellung von Organo-

---

[1]) Die Verbindungen des Typus $R \cdot OMgJ$ sind meist kristallisiert. Sie zersetzen sich mit Wasser unter Alkoholabspaltung und sind sehr reaktionsfähig.

[2]) In der Malonsäure treten z. B. nicht nur die beiden Wasserstoffe der Karboxylgruppen, sondern auch ein H der $CH_2$-Gruppe in Reaktion.

[3]) Trockner Salmiak zersetzt nach Houben, B. 38, 3019 (1905), die Alkylmagnesiumsalze glatt in Paraffine.

[4]) Sudborough und Hibbert, P. Ch. S. 20, 165 (1904).

[5]) Zerewitnoff, B. 41, 2237 (1908).

[6]) Ein praktisches Beispiel ist auf S. 784 dieses Werkes angeführt.

[7]) Wuyts, C. 1909, I, 1855. [8]) Wuyts, Bl. [4] 5, 405 und C. 1909, II, 193.

[9]) Taboury, C. 1908, II, 1349.

magnesiumverbindungen aus aromatischen, am Kern halogenierten Verbindungen sehr beschleunigt durch Zusatz von 1 ccm Brom. Man arbeitet in kleinen Portionen und läßt dann die mittels Brom hergestellten Organomagnesiumverbindungen in Äther tropfen, welcher Schwefel suspendiert enthält.

*6. Halogenalkyle zersetzen Alkylmagnesiumhaloide bei höherer Temperatur unter Bildung von Paraffinen*

$$RMgX + RX = R \cdot R + MgX_2.$$

Diese Reaktion tritt in geringem Maße auch schon bei niederer Temperatur ein, zumal bei den hochmolekularen Halogenalkylen und -arylen, und ist zuweilen bei der Herstellung von Grignardschen Lösungen störend. Denn einerseits kann noch unangegriffenes Halogenalkyl mit schon gebildetem Organomagnesiumsalz in obiger Weise teilweise reagieren und dadurch sich selbst und letzteres verbrauchen, und andererseits finden sich die entstandenen Kohlenwasserstoffe, falls sie nicht gasförmig sind, in dem Reaktionsprodukt vor und gehen bei der Aufarbeitung mit in die ätherische Lösung über. So findet man beim Arbeiten mit Brombenzol stets Diphenyl im Reaktionsprodukt usw.[1]).

Ein Überschuß an Halogenalkyl ist deshalb zu vermeiden.

Verley stellte nach dieser Reaktion aus p-Bromanisol und Magnesium auf Zusatz von Allylbromid das p-Allylanisol dar[2]):

Man kocht einige Stunden, destilliert den Äther ab und fraktioniert.

**Synthese von Äthylbenzol[3]).** 4,8 g Magnesiumbromid werden mit 30 g ätherischen Methyljodids zur Reaktion gebracht, alsdann 25 g Benzylchlorid zugetropft, und der Äther aus dem Wasserbade abdestilliert. Nach genügender Konzentration tritt eine stürmische Reaktion ein. Das Äthylbenzol verflüchtigt sich hierbei und wird in einer Vorlage aufgefangen. Ausbeute ca. 5 g.

Auf Chlorhydrine reagiert RMgX zunächst an der OH-Gruppe, z. B.:

$$CH_2Cl \cdot CH_2OH + RMgX = CH_2Cl \cdot CH_2OMgX + RH.$$

Setzt man dann ein zweites Mol. RMgX zu und destilliert einen Teil des Äthers ab, so tritt auch das Chloratom in Reaktion:

$$R\boxed{MgX + Cl}CH_2 - CH_2OMgX$$

und nach dem Zersetzen mit Wasser erhält man schließlich den primären Alkohol

$$R - CH_2 - CH_2 \cdot OH.$$

Darstellung des Phenyläthylalkohols nach dieser Methode s. S. 784 dieses Werkes.

Unsymmetrische Dichloräther geben nach Houben und Führer[4]) Halohydrinäther:

$$C_2H_5 - O - CHCl \cdot CH_2Cl \rightarrow C_2H_5 - O - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} - CH_2Cl.$$

*7. Trägt man Jod in die ätherische Lösung eines Alkylmagnesiumchlorids oder -bromids ein, so findet teilweise Umsetzung zu dem betreffenden Alkyljodid statt*[5])

$$RMgBr + J_2 = R \cdot MgJ + Mg\genfrac{}{}{0pt}{}{J}{Br}.$$

[1]) Bezl. Hexyljodid s. C. r. 132, 1182 (1901); Zetyljodid, Ch. Z. 29, 20 (1905).
[2]) Verley, D.R.P. 154654. [3]) Houben, B. 36, 3085 (1903).
[4]) Houben und Führer, B. 41, 4990 (1909).
[5]) Bodroux, C. r. 135, 1350 (1902); 136, 1138 (1903).

Ein ähnlicher Halogenaustausch ist von Simonis und Marben beobachtet worden [1]). Phenylmagnesiumjodid wirkt nämlich auf Mukobromsäure:

$$\begin{array}{l} Br \cdot C - COOH \\ \quad \| \\ Br \cdot C - CHO \end{array}$$

unter anderem auch derart ein, daß ein Bromatom durch Jod ersetzt wird:

$$\begin{array}{l} J \cdot C - COOH \\ \quad \| \\ Br \cdot C - CHO \end{array}$$

Das gleiche gilt von der Mukochlorsäure.

*8. Mit Acetylen vollzieht sich eine Reaktion nach der Gleichung:*

$$2\,RMgBr + C_2H_2 = 2\,RH + BrMgC \vdots CMgBr.$$

Die höheren Homologen des Acetylens aber ergeben unter den gleichen Bedingungen die entsprechende Monoacetylenverbindung:

$$R - C \equiv CMgBr.$$

Diese Magnesiumacetylene zeigen ein Verhalten wie die Grignardschen Organomagnesiumverbindungen selbst [2]).

Auch Styrol gibt mit $Mg \cdot R \cdot Br$ die Verbindung $C_6H_5 - CH : CHMgBr$, die mit Wasser wieder das Styrol regeneriert [3]).

*9. Mit dem Anilen (Schiffschen Basen) $RCH = NR_1$ vereinigen sich Alkylmagnesiumhaloide derart, daß beim Zersetzen mit Wasser sekundäre Amine der Formel:*

$RR''CH - NHR'$ entstehen.

Die Schiffschen Basen ihrerseits können mit Hilfe der Barbier-Grignardschen Reaktion aus Säureanilidchloriden erhalten werden; s. S. 427.

*10. Mit halogenierten Äthern finden Umsetzungen statt, wie folgt [4]):*

$$CH_3 - O - CH_2Cl + CH_3MgJ = CH_3OCH_2 \cdot CH_3 + ClMgJ;$$

ebenso mit Diäthylsulfaten [5])

$$C_5H_{11} \cdot MgBr + CH_3SO_4CH_3 = C_5H_{11} \cdot CH_3 + Mg \begin{array}{l} \diagup SO_4CH_3 \\ \diagdown Br \end{array}$$

*11. Mit Nitrilen entstehen Ketone [6]) neben Ammoniak und basischem Magnesiumhalogenid; aus Nitriloxyden zuweilen Ketoxime [7]), z. B.:*

$$\underset{\text{Benzoesäurenitril}}{C_6H_5C \vdots N} + CH_3 \cdot MgJ \rightarrow C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : NMgJ$$

$$C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : N \cdot MgJ + H_2O \rightarrow MgJ \cdot OH + C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : NH$$

$$C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : NH + H_2O \rightarrow NH_3 + \underset{\text{Acetophenon}}{C_6H_5 - CO - CH_3}$$

---

[1]) Vgl. Emil Marben, Inaug. Diss., Berlin 1906.
[2]) Jotsitch, Bl. 28, 922 (1903); 30, 208 (1904).
[3]) Comanducci, C. 1909, I. 1486.
[4]) Hamonet, C. r. 139, 59 (1904).
[5]) Houben, B. 36, 3083 (1903).
[6]) Blaise, C. r. 133, 299 (1901).
[7]) Vgl. S. 413, 6 dieses Werkes.

*12. Isonitrile geben die additionelle Verbindung:*

$$R-N:C\,(Aryl)\cdot MgBr$$

die beim Zersetzen mit Wasser zunächst ein unbeständiges Aldehyd-Imidderivat liefert:

$$R-N:CH\cdot Aryl$$

welches sich unter dem Einfluß von Mineralsäure unter Wasseraufnahme in prim. Amin und Aldehyd

$$R-NH_2+CHO\,Aryl$$ zersetzt [1]).

*13. Nitrobenzol wirkt auf Äthylmagnesiumjodid ein unter Bildung von Äthylanilin und anderen Produkten* [2]). Auch aliphatische Nitroverbindungen sind auf ihre diesbezügliche Reaktion untersucht worden [3]).

*14. Blaise* [4]) *erhielt durch Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Isozyansäureester Säureanilide; analog stellten Sachs und Loevy* [5]) *aus Senfölen Thioanilide dar.*

$$C_6H_5NCS \rightarrow C_6H_5NHCS\cdot CH_3.$$

*15. Magnesiumäthylbromid kann auch reduzierend wirken, z. B. auf Azobenzol, das in Hydrazobenzol verwandelt wird* [6]).

*16. Beim Einleiten von Stickoxydgas in die R·Mg·X-Lösung entstehen nach der Zersetzung Nitrosoalkylhydroxylamine*

$$NO\cdot NO \rightarrow NO\cdot NR\cdot OH$$

und mit Stickstoffdioxyd Dialkylhydroxylamine [7]).

*17. Mit Alkylazimiden ($RN_3$) können Diazoaminoverbindungen gebildet werden.*

*18. Mit Chloriden von Metallen oder Metalloiden finden Austauschreaktionen statt* [8]) *derart, daß die zugehörigen Organometalle entstehen:*

$$2\,C_6H_5MgBr+HgCl_2=Hg(C_6H_5)_2+2\,MgBr\cdot Cl$$

*19. An Doppelbindungen addieren sich unter gewissen Bedingungen die Organomagnesiumverbindungen unter Auflösen derselben* (Kohler und Mitarbeiter) s. S. 1033, Anmerkung.

*20. Weit wichtiger sind die Reaktionen der „Grignardschen Lösungen“ gegen solche Verbindungen, die eine* **CO-(Karbonyl-)Gruppe** *(oder auch die* **Karbthionylgruppe CS***) enthalten, und zwar sind hier die Aldehyde, Ketone, Karbonsäuren und deren Ester, Anhydride, Chloride, Amide, Salze zu berücksichtigen.*

---

[1]) Sachs und Loevy, B. 37, 847 (1904).
[2]) Oddo, Atti R. accad. d. L. Roma [5] 13, II, 220 (1904); vgl. ferner C. 1907, II, 1063.
[3]) Bewad, B. 40, 3065 (1907). [4]) Blaise, C. r. 132, 38 (1901).
[5]) Sachs und Loevy, B. 36, 656; B. 37, 874 (1904).
[6]) Franzen, B. 38, 2716 (1905); s. ferner auch C. 1908, I, 1378.
[7]) Wieland, B. 36, 2315 (1903).
[8]) Pfeiffer und Truskier, B. 37, 1125 u. 4620 (1904); s. ferner auch B. 37, 205, 1139, 2753 u. 4618 (1904); C. r. 139, 597, 674; 138, 982 (1904).

### a) Einwirkung auf Aldehyde.

*Organo-magnesiumverbindungen wirken auf die Aldehydgruppe derart ein, daß die bei der Zersetzung der primär entstehenden additionellen Verbindungen auf Zusatz von Wasser sekundäre Alkohole*[1]*) bilden:*

$$R \cdot Mg \cdot Hal + R_1CHO \rightarrow R_1CH(OH) \cdot R.$$

Dieser Reaktionsverlauf ist erwiesen durch die Darstellung von Phenyläthylkarbinol, Phenylpropylkarbinol aus Benzaldehyd mittels der entsprechenden Alkylmagnesiumverbindungen und vieler anderer sekundärer — auch rein aliphatischer — Alkohole.

Die Darstellung des Benzhydrols aus Benzaldehyd ist schon auf S. 784 dieses Werkes angegeben.

Auch Derivate von Aldehyden werden durch die gleiche Reaktion in solche von sekundären Alkoholen übergeführt. So erhielten Simonis, Marben und Mermod aus o- bez. $\gamma$-Aldehydsäuren[2]) $\gamma$-Oxysäuren, die unter Wasserabspaltung leicht in Laktone übergehen, z. B.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\COOH\end{matrix}\right. + CH_3MgJ \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHOH - CH_3\\COOH\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH - CH_3\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Simonis hat dann auch gemeinsam mit Nelken[3]), Hänsel[4]) und Bardelli aromatische Dialdehyde der Einwirkung von Grignardschem Reagens unterworfen und hierbei gefunden, daß beide Aldehydgruppen in gleicher normaler Weise angegriffen werden. Die entstehenden disekundären Alkohole neigen zur Abgabe von Wasser, und zwar bilden hierbei die o-Dioxyalkylbenzole unter Ringschluß „Phtalan“derivate

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHOH - R\\CHOH - R\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH - R\\CH - R\end{matrix}\right\rangle O$$

während die analogen m- und p-Verbindungen Äther (aus zwei Molekülen)[5]) oder auch ungesättigte Seitenketten liefern.

Daß eine Gruppe — CHOH — $CH_3$ unter gewissen Umständen zur Wasserabspaltung befähigt ist, ist häufig beobachtet worden[6]) und auch in letzter Zeit viel zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe benutzt worden. Besonders wirkt überschüssiges Magnesiumhalogenalkyl vielfach derart wasserentziehend, daß die entsprechenden Karbinole oft überhaupt nicht isoliert werden können[7]).

Die Ätherbildung (aus zwei Molekülen) ist auch von Klages[8]) beobachtet worden.

---

[1]) Nur der Formaldehyd — als Trioxymethylen angewendet — gibt primäre Alkohole — siehe auch S. 782 dieses Werkes bei „Einführung der Hydroxylgruppe“.

[2]) Simonis, Marben und Mermod, B. 38, 3981 (1905); B. 39, 897 (1906); ferner Mermod, Inaug.-Dissert., Berlin 1906.

[3]) Nelken, B. 41, 986 (1908).

[4]) Hänsel, Inaug.-Dissert., Berlin 1909.

[5]) Näheres siehe Hänsel, Inaug.-Dissert., Berlin 1909.

[6]) Klages und Mitarbeiter, B. 37, 649, 924, 1447, 1715, 1721 (1904); Hell und Mitarbeiter, ibid. 225, 453, 872, 1128, 1429 (1904).

[7]) Behal und Tieffeneau, C. r. 132, 561 (1901).

[8]) Klages, Ch. Z. 1905, 2.

Sie ist nicht der Wirkung von überschüssigem Alkylmagnesiumhalogenid zuzuschreiben, denn sie zeigt sich zuweilen auch dann, wenn nur ein Mol. Gew. oder noch weniger des letzteren zur Verwendung kam. Eine teilweise Ätherbildung tritt offenbar dann vorzugsweise ein, wenn das Reaktionsgemisch vor dem Zersetzen mit Wasser eine Zeitlang erhitzt wurde, und sie erklärt sich ungezwungen dadurch, daß zwei Moleküle der additionellen Verbindung an der charakteristischen Gruppe $>CH \cdot O \cdot Mg \cdot J$ unter Austritt von MgO und $MgJ_2$ miteinander reagieren:

$$-\underset{R}{CH}-O\left|\overline{MgJ + J|MgO}\right|-\underset{R}{CH}-$$

Bei der nachfolgenden Zersetzung mit Wasser kann nunmehr kein Alkohol $-CHOH \cdot R$ gebildet werden, sondern der Äther $-CHR \cdot O \cdot CHR-$ geht unzersetzt als solcher in die ätherische Schicht über. (Vgl. auch S. 414.)

Die Bedingungen der Ätherbildung bedürfen noch einer genaueren Erforschung.

Über die Darstellung des *Trichlor-isopropylalkohols* aus Chloral und Jodmethylmagnesium s. D.R.P. 151545, ferner Einwirkung von Bromäthylmagnesium auf Citral D.R.P. 154656.

In einigen bisher vereinzelt gebliebenen Fällen[1]), nämlich bei Dialkylaminoaldehyden, ist es gelungen, die Aldehydgruppe CHO in $CH(CH_3)_2$ zu verwandeln, und zwar durch Anwendung eines Überschusses von Methylmagnesiumbromid bei höherer Temperatur. Bei anderen karbonylhaltigen Verbindungen, wie Säuren, Laktonen usw., ist der Ersatz des Sauerstoffs durch zwei Methylreste häufiger beobachtet worden.

Zur **Ausführung der Reaktion** läßt man zu der aus je 4 Mol. Magnesium und Dimethylamin-phenylenbromid in absolutem Äther erhaltenen Lösung des $R \cdot Mg \cdot Br$ den Aldehyd zutropfen, entfernt den Äther durch Abdampfen und Evakuieren, erhitzt die zurückbleibende Masse acht Stunden auf 110°, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis, fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur klaren Lösung hinzu und fällt mit Ammoniak.

Oxyaldehyde, d. h. Aldole, reagieren in normaler Weise an der Aldehydgruppe und bilden Glykole[2]).

Um auch auf Phenolaldehyde (und -karbonester) Grignardsches Reagens einwirken lassen zu können, schützen Hoering und Baum[3]) die Hydroxylgruppe durch Alkoxyalkylieren oder durch Ersatz des Wasserstoffs durch Natrium.

Körper vom Typus des Äthylenoxyds lassen sich zur Darstellung primärer Karbinole benutzen. Wie Blaise[4]) und später Grignard[5]) gefunden haben, verläuft die Reaktion in folgenden zwei Phasen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + RMgBr = RCH_2 - CH_2 - OMgBr \quad \text{und}$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + RMgBr = BrCH_2 - CH_2 - OMgR$$

Ein **Beispiel für die praktische Durchführung dieser Methode** ist schon auf S. 783 dieses Werkes bei der „Einführung der OH-Gruppe" angegeben.

---

[1]) F. Sachs und L. Sachs, B. 38, 517 (1905); F. Sachs und W. Weigert, B. 40, 4361 (1907). [2]) Abelmann, B. 42, 2500 (1909). [3]) D.R.P. 208886 u. 208962, C. 1909, I, 1521.

[4]) Blaise, C. r. 134, 551 (1902); C. 1902, I, 856.

[5]) Grignard, C. r. 136, 1260; Bl. [3] 29, 944 (1903); vgl. ferner Henry, C. r. 145, 406 u. 453 (1907); Fourneau und Tiffenau, C. r. 145, 437 (1907); C. 1908, I, 830; Kling, C. r. 137, 756 (1903).

### b) Einwirkung auf Ketone.

Die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf **Ketone** ist derjenigen auf Aldehyde analog[1]). Es entstehen tertiäre Alkohole, die meist leicht zur Wasserabspaltung neigen. Der Vorgang läßt sich ganz allgemein wie folgt formulieren:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CO + R''\cdot Mg\cdot X = \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OMgX\\R''\end{matrix}\text{; letzteres} + HOH = \begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\!\!>\!C(OH) + Mg\cdot X(OH).$$

Da hierin R, R′ und R″ sowohl gleiche als auch verschiedene aliphatische, aromatische bez. hydroaromatische Alkyle oder kompliziertere Reste vorstellen können, läßt sich leicht erkennen, daß zahlreiche Variationen möglich sind.

**Einwirkung von Aceton auf Methylmagnesiumjodid.** Zu der wie auf S. 1019 beschriebenen beispielsweise aus 4,8 g Magnesium, 29 g Methyljodid, 50 ccm absolutem Äther hergestellten und gut gekühlten Grignardschen Lösung fügt man tropfenweise eine Lösung von 12 g Aceton in 20 g absolutem Äther. Jeder Tropfen ruft unter Aufzischen einen Niederschlag hervor, der sich anfangs wieder löst und sich im weiteren Verlauf der Reaktion als graugrüne zähe Masse am Boden des Kolbens ansammelt. Durch Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wird die Reaktion zu Ende geführt. Später zerlegt man die additionelle Verbindung durch Einwerfen von Eisstückchen unter Umschütteln, löst den nunmehr weißen Niederschlag in 33 %iger Essigsäure auf und trennt die beiden Schichten mittels Scheidetrichter.

Das Trimethylkarbinol ist in beiden Schichten enthalten. Man destilliert den Äther ab, vereinigt den öligen Rückstand mit der wäßrigen Lösung und destilliert nun mit Wasserdampf, bis eine Probe des Destillats beim Sättigen mit Kaliumkarbonat nicht mehr getrübt wird. In dem wäßrigen Destillat wird das Trimethylkarbinol mit Kaliumkarbonat ausgesalzen, dann hebt man das Öl ab, trocknet es mit geschmolzenem Kaliumkarbonat und destilliert es im Wasserbade ab. Zur vollkommenen Entwässerung läßt man die Flüssigkeit 48 Stunden über Ätzbaryt stehen und destilliert dann nochmals über dem Ätzbaryt ab. Sdp. 79—82°. Das Destillat erstarrt in einer Eis-Kochsalzmischung.

Die Karbinolgruppe kann sowohl einer offenen Kette wie einem geschlossenen Ring angehören — das Endprodukt stellt stets gleichsam eine Addition von H und R an das CO dar unter „Aufrichten" des Sauerstoffs. Nur in Ausnahmefällen, wenn nämlich das CO an O gebunden ist (Laktone, Säuren und Derivate), erweist sich im Endprodukt der Karbonylsauerstoff durch zwei Alkylreste ersetzt:

$$-CO-O- \;\rightarrow\; -CR_2-O- \quad \text{(s. weiter unten).}$$

Literaturbeispiele für die Einwirkung auf zyklische Ketone s. Anm.[2]).

Chloraceton gibt bei gleicher Behandlung mit $CH_3\cdot Mg\cdot Br$ ein gechlortes Trimethylkarbinol[3])

$$CH_2\cdot Cl - C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Ketonalkohole werden in die entsprechenden Glykole übergeführt[4]).

Die Einwirkung auf Ketonsäureester hat schon Grignard studiert[5]).

Die Reaktion von Magnesiumbromfettsäureestern gegen Ketone ist schon auf S. 545 ff. beschrieben.

---

[1]) Grignard, C. r. 130, 1322 (1900); C. 1900, II, 33; A. ch. [7] 24, 433 (1901); vgl. auch S. 786 dieses Werkes.

[2]) Zelinsky, B. 35, 2683 (1902); ferner B. 37, 575, 2367, 2931 (1904); Rupe, B. 39, 1119 (1906) und 41, 1393 (1908); Klages, B. 39, 2306 (1906) und 40, 2360 (1907) u. a.

[3]) Tiffenau, C. r. 134, 774 (1902); 145, 437 (1907).

[4]) Franke u. Kohn, B. 37, 4730; C. 1907, II, 1599; s. auch S. 414 dieses Werkes.

[5]) Grignard, C. 1902, I, 1197; II, 1359; 1903, I, 225.

An manche $\alpha,\beta$-Olefinketone addiert sich Mg·J·R unter Lösung der C=C-Doppelbindung und Bildung von $\beta$-Alkylparaffinketonen[1]).

Über die Reaktion von Grignards Reagens auf Mesityloxyd und Phoron s. B. 37, 3578 und 39, 2064 (1906) [von Fellenberg], auf Michlers Keton B. 39, 1117 (1906) [Freund und Mayer], auf Indigo B. 42, 1565 (1909) [Sachs und Kantorowicz], auf Ketene B. 41, 609 (1908) [Staudinger][2]).

**c)** Auch auf **Oxime** reagiert Grignardsches Reagens nach Busch[3]) ein, und zwar sowohl an der Doppelbindung C=N als auch an der OH-Gruppe.

**d)** Die **Monoximäther der Diketone** reagieren nach Diels und ter Meer[4]) an der freien Ketogruppe in normaler Weise.

Die freien **Diketone** sind von Zelinsky auf ihre Reaktion gegen Grignardsches Reagens hin untersucht worden[5]). Diacetyl und Acetonylaceton lieferten glatt die erwarteten ditertiären Glykole, indem beide CO-Gruppen in normaler Weise reagieren; bei dem Acetylaceton konnte das Glykol aus dem Grunde nicht gefaßt werden, weil dieses ein „Pseudoketon" ist und gegen R·Mg·X in der Enolform reagiert. Ist die Menge des Magnesiumhalogenalkyls ungenügend, so tritt nur eine Ketogruppe in Reaktion — bei aromatischen Verbindungen herrscht diese Reaktion sogar vor, wie die Bildung des Phenylbenzoins $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ aus Benzil $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ und Phenylmagnesiumbromid beweist[6]).

**e)** Auch die zyklischen Diketone, d. h. **Chinone**, geben Einwirkungsprodukte, sog. Chinole, mit der charakteristischen Gruppe —C(OH)R— sowohl an einer wie auch an beiden Karbonylgruppen. Beispielsweise entsteht aus Anthrachinon und Phenylmagnesiumbromid das Dioxydiphenyldihydroanthracen[7])

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)(C_6H_5)\\C(OH)(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4,$$

dagegen aus Toluchinon das Dimethylchinol[8])

$$\text{CO}<\text{(ring)}>\text{CO}\ (-CH_3) \longrightarrow (CH_3)(OH)C<\text{(ring)}>\text{CO}\ (-CH_3)$$

**f)** Daß die **tertiären Alkohole**, die bei der Einwirkung von Ketonen auf Alkylmagnesiumverbindungen entstehen, leicht, z. B. schon bei der Destillation, ein Molekül Wasser abgeben, wurde schon S. 1032 erwähnt. Sie gehen hierbei in Olefine über. Klages[9]) hat nun gefunden, daß durch Änderung der Ver-

---

[1]) Kohler, Am. 31, 642 (1904); 37, 369 (1907); 38, 511 (1907); C. 1908, I, 225; Gry, Bl. [4] 3, 377; C. 1908, I, 1677 und S. 786 dieses Werkes.

[2]) Vgl. auch S. 467, 5 dieses Werkes. [3]) Busch, B. 40, 2096 (1907).

[4]) Diels und ter Meer, B. 42, 1940 (1909). [5]) Zelinsky, B. 35, 2138 (1902).

[6]) Acree, B. 37, 2753 (1904); die Arbeitsweise ist auf S. 788 dieses Werkes beschrieben. [7]) Haller und Guyot, C. r. 138, 34 u. 1251 (1904); C. 1904, I, 814. Vgl. dieses Werk 2. Bd. 999.

[8]) Bamberger und Blaugey, B. 36, 1626 (1903); Einwirkung auf Phenanthrenchinon, B. 37, 2892 (1904); auf Xanthon, B. 37, 2370 u. 2933 (1904).

[9]) Klages, B. 35, 2633 (1902).

suchsbedingungen statt der Karbinole direkt die ungesättigten Verbindungen entstehen, sobald man nämlich einen Überschuß des Grignardschen Reaktivs anwendet, den Äther nach Beendigung der Reaktion abdestilliert und den Rückstand mehrere Stunden auf 100° oder höher erhitzt.

### g) Einwirkung auf freie Karbonsäuren.

Ein Mol. Magnesiumalkylhaloid wirkt auf die COOH-Gruppe wie auf eine Hydroxylgruppe ein, also im folgenden Sinne

$$R - COO\overline{|H + R|}MgJ,$$

so daß beim Zersetzen mit Wasser die Karbonsäure regeneriert wird

$$R - COOMg \cdot J + H_2O = RCOOH + Mg \cdot J(OH).$$

Ein Überschuß von Grignardschem Reagens kann nunmehr auf die Karbonylgruppe obigen Komplexes $R - CO \cdot OMgJ$ einwirken.

Nach Grignard[1]) entstehen hierbei tertiäre Alkohole

$$R - COOMgJ + 2\,RMgJ + 2\,H_2O = R_3C(OH) + 3\,MgJ \cdot OH,$$

so daß also das gleiche Produkt resultiert, wie bei Verwendung des Säureesters[2]).

Nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. Bayer & Comp.[3]) werden Benzoësäure Isobuttersäure und andere Monokarbonsäuren durch Einwirkung von Grignardschem Reagens direkt nach der Spaltung mit Wasser in tertiäre Alkohole verwandelt.

Mit Hilfe der freien Ameisensäure lassen sich Aldehyde synthetisieren[4])

$$HCOOH + 2\,RMgJ + H_2O = R_2 \cdot CHO + RH + 2\,MgJ(OH).$$

Es lassen sich aber unter Umständen auch aus den Karbonsäuren der Formel $R - COOH$ Ketone erhalten, falls man nämlich die Reaktionsfähigkeit der Karboxylgruppe zu hemmen vermag, entweder einerseits durch Umwandlung derselben in das Amid u. a. oder andererseits durch Wahl eines geeigneten Alkyls $R -$ bez. durch Einführung eines Substituenten in dasselbe $R\langle^{X}_{COOH}$, der die energische Reaktion des Karboxyls vermindert.

So haben Simonis und Arand[5]) festgestellt, daß Alkylmagnesiumbromid auf die Phtalsäure unter gewissen Bedingungen derart einwirkt, daß neben anderen Produkten auch das Keton bez. die Ketosäure (I)

I: COOH, COR    II: COOH, $CR_2$—OH  →  III: CO, >O, $CR_2$

entsteht, so daß hier eine neue Synthese von Ketosäuren aus Dikarbonsäuren gefunden wurde.

Der gleichzeitig sich bildende tertiäre Alkohol (II) spaltet intramolekular Wasser ab unter Bildung von Dialkylphtaliden (III).

---

[1]) Grignard, C. r. 138, 152 (1904).
[2]) Vgl. Houben, Ch. Z. 29, 667 (1905); B. 41, 1582 (1908).
[3]) D.R.P. 166898. [4]) Grignard, Bl. [3] 31, 751 (1904).
[5]) Simonis und Arand, B. 42, 3727 (1909).

Auffallend ist die Tatsache, daß das Grignardsche Reagens trotz großen Überschusses (8 Mol. Alkylmagnesiumbromid auf 1 Mol. Phtalsäure) nur die eine der beiden Karboxylgruppen angreift.

Es werden 6 g Magnesiumspäne in 30 g Äthylbromid + 60 ccm Äther gelöst; die Lösung wird vom Schlamm in einen 2 l-Kolben abgegossen und hierin 5 g reine trockne Phtalsäure — in 1 kg absolutem Äther gelöst — zugegeben. Das Additionsprodukt fällt als weiße schlammige Masse aus. Nach dreistündigem Erhitzen wird mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt und die wäßrige Schicht von der ätherischen mittels Scheidetrichter getrennt. Erstere wird noch dreimal ausgeäthert, der gesamte Äther mit Sodalösung extrahiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Der Äther hinterläßt beim Verdampfen das Dialkylphtalid, und aus der Sodalösung läßt sich nach dem Ansäuern die Ketosäure ausäthern. Sie wird von unangegriffener Phtalsäure durch Chloroform getrennt.

Simonis und Remmert[1]) haben die Reaktion auch auf die Iso- und Terephtalsäure übertragen. Bei diesen tritt die Bildung der ditertiären Glykole

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CR_2OH\\CR_2OH\end{cases}$$

in den Vordergrund, doch bilden sich immerhin auch noch faßbare Mengen der entsprechenden Ketosäuren $C_6H_4\begin{cases}COOH\\COR\end{cases}$.

### h) Einwirkung auf Derivate der Karbonsäuren und Sulfosäuren.

Daß auch **Salze** der Karbonsäuren unter gewissen Bedingungen mit Magnesiumhalogenalkylen zu reagieren imstande sind, hat zuerst Grignard selbst gezeigt[2]). Er ließ auf die durch Einleiten von $CO_2$ in die Grignardsche Lösung entstehenden Magnesiumdoppelsalze der Formel $R \cdot COOMgX$ zwei weitere Moleküle seines Reagenses einwirken und gelangte hierbei zu tertiären Alkoholen.

Nach einem Patent der Farbenfabriken vorm. Bayer & Comp.[3]) liefern auch Kaliumacetat, Natriumbenzoat und andere Salze mit $Mg \cdot R \cdot X$ tertiäre Alkohole.

Houben[4]) beschreibt die Einwirkung von Kupferformiat auf Benzylmagnesiumchlorid, welche die Bildung von Phenylacetaldehyd ergab.

Salkind und Beburischwili fanden[5]), daß, wenn man vollständig trocknes Natriumacetat bez. -propionat zur berechneten Menge der magnesiumorganischen Verbindung unter Kühlung und bei fortwährendem Rühren zugibt, das Gemisch 24 Stunden stehen läßt und dann mit Eiswasser zersetzt, nicht unbeträchtliche Mengen von Ketonen erhalten wurden.

Auf **Karbonsäureester** reagiert das Magnesiumhalogenalkyl stets mit zwei Molekülen. Es entstehen auf diese Weise mit den Estern der Ameisensäure sekundäre Alkohole[6]) — bei überschüssigem $R \cdot Mg \cdot X$ dagegen Aldehyde[7]) — und mit den Estern der Essig-, Propion- usw. Säure tertiäre Alkohole, indem die vorher an Magnesium gebundenen Alkylgruppen sich an das Kohlenstoff des Karboxyls ketten:

$$R \cdot COOR' + 2\,XMgR'' = R \cdot C(OMgX)R''_2 + X \cdot Mg \cdot OR'$$

$$\text{und mit Wasser: } R \cdot C(OH)R''_2 + R' \cdot OH + X \cdot Mg \cdot OH.$$

---

[1]) P. Remmert, Inaug.-Diss. Münster 1910. [2]) Grignard, C. r. 138, 152 (1904). [3]) D.R.P. 166899. [4]) Houben, Ch. Z. 29, 667 (1905). [5]) Salkind und Beburischwili, B. 42, 4500 (1909). [6]) Praktische Beispiele, s. S. 784 dieses Werkes. [7]) Ein Beispiel für die Ausführung dieser Reaktion ist auf S. 413 angegeben.

Es ist also für das Endergebnis gleichgültig, welcher Ester (ob Methyl- Äthyl- usw.) verwendet wurde, da das Esteralkyl (in obiger Gleichung R') abgespalten wird.

**Halogenierte Fettsäureester** können in gleicher Weise in gechlorte oder gebromte tertiäre Alkohole übergeführt werden [1]).

**Oxysäureester** geben Glykole, die zur Umlagerung in Ketone neigen (vgl. S. 415).

Aus **Chlorkohlensäureestern** entstehen zunächst Fettsäureester, die dann weiter in tertiäre Alkohole übergehen [2]). (Vgl. S. 529.)

Mit den **Dikarbonsäureestern** bilden sich ditertiäre Glykole, z. B. mit Oxalsäureestern das Pinakon [3])

$$\begin{matrix} COOR \\ \cdot \\ COOR \end{matrix} + 4\, CH_3 \cdot Mg \cdot J \longrightarrow \begin{matrix} C(OH)\,(CH_3)_2 \\ \cdot \\ C(OH)\,(CH_3)_2 \end{matrix}$$

oder mit **Terephtalsäureestern** und Phenylmagnesiumbromid das Tetraphenyl-p-xylylenglykol [4]).

Von **Orthokohlensäureestern** gelangte Tschitschibabin mit Hilfe des Grignardschen Reagenses zu Orthofettsäureestern (vgl. S. 529) und von **Orthoameisensäureestern** zu Acetalen [5]), während die einfachen **Kohlensäureester** $CO(OR)_2$ die dem verwendeten Halogenalkyl entsprechenden Fettsäureester [6])

$$R \cdot \boxed{Mg \cdot J + RO} \cdot CO \cdot OR$$

und **Ameisensäureester** Aldehyde [7]) ergaben:

$$R \cdot \boxed{Mg \cdot J + RO} \cdot CO \cdot H.$$

Der **Malonester** wird mit Phenylmagnesiumbromid in das Ketokarbinol $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)\,(C_6H_5)_2$ übergeführt [8]).

Bei **Ketoestern** erstreckt sich die Einwirkung in erster Linie auf die Ketogruppe, und dann erst tritt die Estergruppe in Reaktion [9]).

Die tautomeren „Enol"formen verhalten sich dagegen wie Hydroxylverbindungen und zersetzen das Grignardsche Reagens. So kann letzteres dazu dienen, zu erkennen, ob die Keto- oder Enolform vorliegt.

Die Einwirkung auf **Pyridinkarbonsäureester** verläuft nach Sobecki [10]) normal.

**Die Ester der Sulfosäuren** verhalten sich nicht wie die Karbonsäureester, sondern sie werden durch Grignardsches Reagens verseift: Toluolsulfosäurester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3C_2H_5$ ergab $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2Mg$, also mit Salzsäure die Toluolsulfosäure.

R. Meyer [11]) erhielt aus **Säurechloriden** der Formel $R \cdot COCl$ und Magnesiumhalogenkarbonestern Ketosäureester, z. B. aus

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5 \cdot COCl} + \underset{\text{Magnesiumbromessigester}}{Br \cdot Mg \cdot CH_2 \cdot COOR} \text{ den } \underset{\text{Benzoylessigester}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR.}$$

---

[1]) Süßkind, B. 39, 225 (1906). [2]) Houben, B. 36, 3087 (1903).
[3]) Valeur, C. r. 132, 833 (1901). [4]) Ullmann u. Schläpfer, B. 37, 2003 (1904).
[5]) Vgl. auch Bodroux, C. r. 138, 700 (1904).
[6]) Tschitschibabin, B. 38, 561 (1905); vgl. auch S. 529.
[7]) Gattermann und Maffezzoli, B. 36, 4152 (1903) und F. Sachs und Loevy, 37, 874 (1904). [8]) Dilthey und Last, B. 37, 2639 und 3775 (1904).
[9]) Einwirkung auf **Ketodikarbonsäureester** s. Lemaire, C. 1909, I, 1982.
[10]) Sobecki, B. 41, 4103 (1908). [11]) R. Meyer, A. 344, 55 (1906).

Ebenso konnte Acree[1]) aus Naphtylmagnesiumbromid und Benzoylchlorid das Phenylnaphtylketon gewinnen:

$$C_6H_5 \cdot CO\,\overline{|Cl + BrMg|}\,C_{10}H_7.$$

Im allgemeinen bilden die Karbonsäurechloride jedoch tertiäre Alkohole[2]), indem zwei Moleküle der Alkylmagnesiumverbindung einwirken. (Die Formulierung dieses Vorganges ist schon auf S. 785 dieses Werkes angegeben.)

**Die Chloride der Sulfosäuren** verhalten sich wieder anomal, indem sie die Bildung von Thioäthern $R - S - R$ und Disulfoxyden $R - SO_2 \cdot SR$ verursachen[3]).

Die **Säureanhydride** erleiden nach Grignard und Tissier[4]) bei der Einwirkung magnesiumorganischer Körper eine Spaltung in dem Sinne, daß die eine CO-Gruppe mit zwei Mol. des angewandten Haloids reagiert und Bestandteil eines tertiären Alkohols wird, die zweite dagegen als Karboxyl austritt und als solches am überschüssigen Magnesium gebunden wird:

$$\begin{matrix} R - CO \\ R - CO \end{matrix}\!\!>O \longrightarrow \begin{matrix} R_1\diagdown\diagup OH \\ R - C \\ R - CO \end{matrix}\!\!>O \longrightarrow \begin{matrix} R_1\diagdown\diagup OH \\ R - C \\ \diagdown R_1 \end{matrix} + R - CO - OMgX.$$

Auf Alkyloxymagnesiumhaloide (den Einwirkungsprodukten von Grignardschem Reagens auf Alkohole oder Phenole) wirken Säureanhydride wie folgt[5]):

$$R \cdot O - MgX + (CH_3CO)_2O = RO \cdot COCH_3 + CH_3 \cdot COOMgX.$$

Bauer[6]) hat die Einwirkung auf das **Anhydrid der o-Phtalsäure**[7]) untersucht und hierbei gefunden, daß unter Ersatz eines Karbonylsauerstoffatoms durch zwei Radikale Dialkylphtalide entstehen:

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix}\!\!>O \longrightarrow C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CR_2 \\ \\ CO \end{matrix}\!\!>O.$$

Pickles und Weizmann[8]) führten das Phtalsäureanhydrid mittels Naphtylmagnesiumbromid in die Ketosäure

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO - C_{10}H_7 \\ COOH \end{matrix} \text{ über.}$$

Ein ähnliches Ergebnis wie Bauer erzielte Houben[9]) auch bei **Laktonen.** So wurde im Kumarin das Karbonylsauerstoffatom durch zwei Radikale ersetzt:

[Strukturformeln: Kumarin (Ring mit O und CO) → entsprechende Verbindung mit O und $C(CH_3)_2$.]

---

[1]) Acree, B. 37, 625 und 2753 (1904).
[2]) Grignard und Tissier, C. r. 132, 683 (1901).
[3]) Wedekind, Ch. Ztg. 31, 785 (1907).
[4]) Grignard und Tissier, C. r. 132, 683 und 1182 (1901); C. 1901, I, 930.
[5]) Houben, B. 39, 1736 (1906); Henry, C. 1907, II, 584.
[6]) Bauer, B. 37, 735 (1906) u. C. 1909, II, 525.
[7]) Bez. aliphat. Dikarbonsäureanhydride s. Houben und Hahn, B. 41, 581 u. 1580 (1908).
[8]) Pickles und Weizmann, Chem. N. 90, 746 (1904).
[9]) Houben, B. 37, 489 (1904).

Henry stellte aus dem Butyrolakton das Dimethylbernsteinsäureglykol dar[1]):

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \!\!>\! O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 - COH \\ \quad (CH_3)_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - C \\ \quad (CH_3)_2 \end{matrix} \!\!>\! O$$

Nach Paal und Hörnstein[2]) führt die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das acetylierte Lakton der d-Glukonsäure zur Synthese eines Diphenylhexits[3]).

**Die Säureamide** reagieren sowohl als Ketone wie als Amidoverbindungen. Erhitzt man ein Mol. eines Amids mit mehr als zwei Mol. Alkylmagnesiumhaloid mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so bilden die additionellen Verbindungen nach dem Zersetzen mit Wasser Ketone[4])

$$R - CONH_2 \longrightarrow R - C \begin{matrix} / O | H \\ - | NH_2 | \\ \backslash R_1 \end{matrix} \longrightarrow R - CO - R_1.$$

Formamid reagiert abweichend; die Dialkylderivate ($H - CONR_2$) desselben liefern Aldehyde[5]).

**i)** Läßt man auf Alkylmagnesiumhalogenid trocknes **Kohlendioxyd** einwirken, so ergeben die meist unlöslich ausfallenden Additionsprodukte bei der Zerlegung mit Wasser Karbonsäuren. Die Reaktion geht sowohl in der aliphatischen wie auch aromatischen Reihe. (Vgl. hierzu S. 526—528).

$$C_6H_5J + CO_2 = C_6H_5COOMgJ$$
$$C_6H_5 \cdot COOMgJ + HOH = C_6H_5COOH + MgJ \cdot OH$$

**Praktische Ausführung:** In die nach S. 1019 beispielsweise aus 2,4 g Magnesiumspänen, 20,4 g Jodbenzol[6]), 50 ccm absolutem Äther hergestellte ätherische Lösung des Phenylmagnesiumbromids leitet man unter dauernder Kühlung drei Stunden lang einen Strom trocknen Kohlendioxyds in zählbarem Tempo ein. Das Gas muß durch mindestens zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen getrocknet werden.

Das Additionsprodukt bildet dann eine zähe, in dem Äther unlösliche Masse.

Diese wird zunächst durch gesäuberte Eisstückchen, dann mit kaltem Wasser und schließlich mit 40 g 20 %iger Salzsäure zersetzt und die gebildete Benzoesäure mit Äther extrahiert. Zur Reinigung wird die beim Abdampfen des Äthers restierende Masse in Alkali gelöst, filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt.

Als Nebenprodukte hat Schroeter[7]) bei dieser Reaktion nachgewiesen: Benzophenon, Triphenylkarbinol und Diphenyl.

Bodroux übertrug die Reaktion auf die Bromphenoläther und erhielt z. B. aus p-Bromanisol die Anissäure usw.[8]).

Zelinsky hat die Methode auf Polymethylenhalogenide angewendet und so deren Karbonsäuren dargestellt[9]).

Bodroux[10]) fand, daß, wenn man das Kohlendioxyd in die siedende

---

[1]) Henry, C. r. 143, 1221 (1906); C. 1907, I, 708.
[2]) Paal und Hörnstein, B. 39, 1361, 2863 (1906).
[3]) Vgl. S. 481, 4 dieses Werkes. [4]) Béis, C. r. 137, 575 (1903).
[5]) Bouveault, C. r. 137, 987 (1903).
[6]) Mit Brombenzol verläuft die Reaktion größtenteils anders. B. 36, 3005 (1906).
[7]) Schroeter, B. 36, 3005 (1906). [8]) Bodroux, C. r. 136, 617 (1903).
[9]) Zelinsky, B. 35, 2687 (1902); C. 1903, I, 1134; D.R.P. 151880 (C. 1904, II, 70).
[10]) Bodroux, C. r. 137, 710 (1903).

ätherische Lösung der Organomagnesiumverbindung einträgt, die Ketonbildung überwiegt:

$$CO_2 + 2(C_6H_4Br) \cdot MgBr = (BrC_6H_4)_2C(OMgBr)_2; \text{ letzteres}$$

$$+ 2\,HCl = Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Br + 2\,Mg\begin{matrix} \diagup Br \\ \diagdown Cl \end{matrix}.$$

Houben[1]) ließ Kohlendioxyd auf die aus Aminen + Alkylmagnesiumjodid entstehenden Verbindungen des Typus $Mg\begin{matrix} \diagup J \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ einwirken und führte diese dadurch in phenylkarbaminsaure Salze über, die sich ähnlich denen des phenolkohlensauren Natriums glatt zu Aminosäuren umlagern.

**k)** Ähnlich wie das Kohlendioxyd reagiert auch **Schwefelkohlenstoff** z. B. mit Jodmethylmagnesium unter Bildung des Produktes $CH_3 - CSSMgJ$, das mit Wasser sich zu einer Dithiosäure zersetzt[2]).

Aus magnesiumsubstituierten Aminen und Schwefelkohlenstoff entstehen Thioharnstoffe.

**l)** Rosenheim und Singer[3]) übertrugen die Reaktion des Kohlendioxyds auf das **Schwefeldioxyd** und erzielten Alkylsulfinsäuren:

$$RMgX + SO_2 = RSO_2MgX.$$

**m)** Das gleiche Ergebnis fand Oddo bei Anwendung von **Sulfurylchlorid** $SO_2Cl_2$[4]).

**n)** Mit dem Chlorid der Kohlensäure, dem **Phosgen**, erhält man bei Verwendung von 2 Mol.-Gew. Alkylmagnesiumhaloid ein Gemisch von sekundären und tertiären Alkoholen, das häufig auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält[5]). Wendet man 3 Mol.-Gew. an, so bilden sich beim Methyl- und Äthylprodukt ausschließlich tertiäre Alkohole, bei den höheren Homologen auch nebenbei sekundäre[6]).

**o)** Auch aus **Kohlenoxysulfid** COS entstehen neben Thiolsäuren hauptsächlich tertiäre Alkohole; ebenso entstehen mit Thiophosgen $CSCl_2$ Thiosäuren der Formel $R \cdot COSH$[7]).

---

[1]) Houben, B. 37, 3978 (1904). [2]) Houben und Pohl, B. 40, 1303 (1907).
[3]) Rosenheim und Singer, B. 37, 2152 (1904).
[4]) Oddo, G. 35, II, 136 (1905). [5]) Sachs und Loevy, B. 36, 1588 (1903).
[6]) Grignard, C. r. 136, 815 (1903). [7]) Weigert, B. 36, 1007 (1903).

# Sulfonsäure-Gruppe

bearbeitet von

**Dr. ing. Eug. Heinle** in Stuttgart.

**Die Sulfonsäure-Gruppe (Sulfo-Gruppe) $-\overset{VI}{SO_2}(OH)$ ist einwertig. In den Monosulfosäuren ist eine, in den Polysulfosäuren (Di-, Tri-Sulfosäuren) sind mehrere Sulfogruppen enthalten.**

$\underset{\text{Äthylsulfosäure}}{C_2H_5 \cdot (SO_3H)}$ $\underset{\text{Benzolmonosulfosäure}}{C_6H_5 \cdot (SO_3H)}$ $\underset{\text{Benzoldisulfosäure}}{C_6H_4(SO_3H)_2}$

## 1. Einführung.

Bei der Einführung der Sulfogruppe in die Kohlenwasserstoffe besteht ein scharfer Unterschied zwischen den aliphatischen und den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Während die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der direkten Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Sulfosäuren geben, indem an die Stelle von Wasserstoff des Benzolkerns die Sulfogruppe $-SO_3H$ tritt, wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf die aliphatischen Kohlenwasserstoffe entweder gar nicht ein[1]), wie bei den normalen Paraffinen, oder sie bildet Additionsprodukte ohne Austritt von Wasser, wie bei den Olefinen (2. Bd. S. 634). Man ist daher bei der Sulfurierung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe auf deren Derivate angewiesen.

### a) Einführung in Körper der aromatischen Reihe.

1. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe und deren Derivate geben beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfosäuren. Je nach den Versuchsbedingungen, der Temperatur und den Mengenverhältnissen, entstehen Mono-, Di- oder Trisulfosäuren.

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} = \underset{\text{Benzolmonosulfosäure}}{C_6H_5 \cdot SO_3H} + H_2O$$

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + H_2SO_4 = \underset{\text{Sulfanilsäure}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SO_3H\end{matrix}} + H_2O$$

---

[1]) Ausnahmen s. S. 1046 Nr. 17.

Zur Erleichterung der Wasserabspaltung kann man dem Sulfurierungsprodukt **Phosphorsäureanhydrid** oder **Kaliumsulfat** hinzufügen.

Die Sulfurierung wird häufig durch einen geringen **Quecksilberzusatz** wesentlich erleichtert und in bestimmte Bahnen gelenkt, wie das z. B. bei der Sulfurierung des Anthrachinons[1]) der Fall ist. Dieser katalytische Einfluß des Quecksilbers hat hier eine große technische Bedeutung[2]) erlangt, da die Anthrachinonsulfosäuren als Zwischenprodukte zur Erzeugung wertvoller Farbstoffe wichtig sind[3]). (Vgl. auch 2. Bd. S. 984.)

Auch die Gegenwart von **Infusorienerde** beschleunigt die Sulfurierung[4]).

**Um wasserlösliche Sulfosäuren zu isolieren,** benutzt man im wesentlichen drei Methoden.

a) Am leichtesten sind diejenigen Säuren zu gewinnen, welche in kalter Schwefelsäure schwer löslich sind. Man hat in diesem Falle nur das Sulfurierungsgemisch abzukühlen und die abgeschiedene Sulfosäure an der Saugpumpe über Asbest oder Glaswolle abzufiltrieren.

b) Eine zweite Methode besteht darin, daß man die schwefelsaure Lösung in eine gesättigte Kochsalzlösung fließen läßt, wobei sich in vielen Fällen die in Kochsalzlösung schwer löslichen Natriumsalze der Sulfosäuren abscheiden In manchen Fällen ist es zweckmäßiger, an Stelle des Kochsalzes andere Salze, wie Natriumacetat, Chlorkalium oder Chlorammonium, zu verwenden. Fast alle wasserlöslichen Sulfosäuren lassen sich nach dieser Methode in kürzester Zeit in Form ihrer Alkalisalze abscheiden.

c) Die dritte, allgemein anwendbare Methode beruht auf der Eigenschaft der Sulfosäuren, im Gegensatze zu der Schwefelsäure wasserlösliche Kalk-, Barium- und Bleisalze zu bilden. Neutralisiert man die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung mit den Karbonaten dieser Metalle und filtriert darauf ab, so enthält das Filtrat die betreffenden Salze der Sulfosäure, während die Schwefelsäure in Form von Kalzium-, Barium- oder Bleisulfat auf dem Filter zurückbleibt.

Will man aus den Kalzium-, Barium- oder Bleisalzen die **Alkalisalze der Sulfosäuren** gewinnen, so versetzt man die wäßrige Lösung obiger Salze so lange mit Natrium- oder Kaliumkarbonat, als noch ein Niederschlag der Karbonate jener Metalle entsteht. Filtriert man von diesem ab, so enthält das Filtrat die reinen sulfosauren Alkalien, die man durch Eindampfen der Lösung in fester Form gewinnen kann.

Zur **Gewinnung der freien Sulfosäuren** pflegt man das Bleisalz darzustellen und dieses durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

**Darstellung von benzolmonosulfosaurem Natrium aus Benzol und Schwefelsäure**[5]). In einem Kolben von 200 ccm Inhalt werden unter Kühlung mit Wasser 150 g flüssige rauchende Schwefelsäure von 5—8 % Anhydridgehalt unter gutem Umschütteln allmählich mit 40 g Benzol versetzt, wobei man mit dem Zusatz einer neuen Menge immer so lange wartet, bis die letzte Portion, welche anfangs auf der Schwefelsäure schwimmt, sich beim Umschütteln

---

[1]) Dünschmann, B. 37, 331 (1904); Liebermann und Pleus, B. 37, 646 (1904).

[2]) Iljinski, B. 36, 4194 (1903); R. Schmidt, B. 37, 66 (1904); D.R.P. der Farbenfabriken Elberfeld Nr. 149801 u. 157123; Frdl. VII, S. 194 (1905).

[3]) Über die Wirkungsweise des Quecksilbers bei der Sulfurierung siehe Dimroth und v. Schmaedel, B. 40, 2411 (1907).

[4]) G. Wendt, D.R.P. 71556, Frdl. III, S. 19 (1896).

[5]) Mitscherlich, P. 31, 283 u. 631; Stenhouse, A. 140, 284 (1866); Gattermann, B. 24, 2121 (1891),

gelöst hat. Nach 10—15 Minuten läßt man das Reaktionsgemisch aus einem Tropftrichter tropfenweise unter Umrühren in das drei- bis vierfache Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung, die von außen durch Eiswasser gekühlt wird, fließen. Nach einiger Zeit scheidet sich das benzolsulfosaure Natrium in Form fettglänzender Blättchen ab; später verwandelt sich der ganze Inhalt des Gefäßes in einen dichten Kristallbrei. Sollte die Kristallabscheidung nicht eintreten, so schüttle man in einem verkorkten Reagenzrohre etwa 10 ccm der Flüssigkeit unter Kühlung an der Wasserleitung tüchtig um und füge den erstarrten Röhreninhalt zu der Hauptmenge. Man filtriert dann den Kristallbrei an der Saugpumpe auf einem Büchnerschen Trichter oder einer Nutsche ab, drückt ihn mit einem Mörserpistill fest zusammen und wäscht mit wenig gesättigter Kochsalzlösung nach. Um das Salz vollkommen zu trocknen, packt man es in Filtrierleinen ein, preßt es in einer Schraubenpresse gut aus und erhitzt es nach dem Pulverisieren im Trockenschranke auf 110°, bis es staubtrocken geworden ist. Um reines benzolsulfosaures Natrium zu gewinnen, kristallisiert man das Rohprodukt aus absolutem Alkohol um, das jenem Salze beigemengte Kochsalz bleibt ungelöst zurück.

Über die **Verwandlung des Natriumsalzes in die freie Säure** s. S. 1042.

2. In manchen Fällen ist es von Vorteil, bei der Sulfurierung statt der Schwefelsäure Chlorsulfonsäure $ClSO_2 \cdot OH$ anzuwenden[1]: $C_6H_6 + ClSO_3H = C_6H_5 \cdot SO_3H + HCl$.

3. Durch Erhitzen im geschlossenen Rohr lagern sich manche schwefelsaure Salze in Sulfonsäuren um. So entsteht aus dem phenylschwefelsauren Kalium das p-phenolsulfosaure Kalium[2]:

$$C_6H_5O \cdot SO_3K \longrightarrow \underset{\text{p-phenolsulfosaures Kalium}}{HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K}$$

4. Ein glatter Austausch der Nitrogruppe durch die Sulfogruppe findet statt beim Erhitzen von $\alpha$-Nitro-anthrachinon mit wäßrigen Lösungen von neutralen Alkalisulfiten[3]. (Vgl. Chinongruppe.)

Vgl. auch Obermiller, B. 43, 1413 (1910).

5. Schweflige Säure wirkt auf Diazoderivate aromatischer Basen unter Bildung von Sulfosäuren ein[4]:

$$\underset{\text{Toluoldiazonium-Chlorid}}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl} + H_2O + SO_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + HCl + N_2.$$

6. Durch Austausch der $NH_2$-Gruppe in den aromatischen Aminoverbindungen gegen die Sulfogruppe. Die nach Gattermann[5] (2. Bd. S. 679) darzustellenden Sulfinsäuren werden aus stark sauren Lösungen bei Zusatz von Eisenchlorid quantitativ als Ferrisalze (I) gefällt[6]. Wenn man dann das Ferrisalz mit Ammoniak zersetzt und mit Natriumhypochlorit oxydiert, so erhält man das Sulfonamid (II).

$$\text{I.} \quad (C_6H_5 \cdot SO \cdot O)_3Fe + 3\,NH_3 + O_3 \longrightarrow$$
$$\text{II.} \quad 3\,C_6H_5 \cdot SO_2NH_2 + Fe(OH)_3.$$

7. Sulfosäuren entstehen auch durch Einwirkung von schwefliger Säure und Braunstein auf manche aromatische Verbindungen[7]. Es wird in diesem Fall ein Wasserstoffatom der organischen Substanz mit einem Wasserstoff der schwefligen Säure durch den Braunstein wegoxydiert nach der Gleichung:

$$O + HO_3S \cdot H + H \cdot R = HO_3S \cdot R + H_2O.$$

[1]) Friedländer, I, S. 111, D.R.P. 8764 Kl. 22. [2]) Baumann, B. 11, 1908 (1878).
[3]) J. Schmidt, Organische Chemie, 484 (1906). [4]) Landsberg, B. 23, 1454 (1890).
[5]) Gattermann, B. 32, 1140 (1899).
[6]) J. Thomas, Journ. Chem. Soc. 95, 342 (1909).
[7]) Leuchs und W. Schneider, B. 41, 4393 (1908).

**Darstellung von Strychnin-monosulfosäure $C_{21}H_{22}O_5N_2S$ aus Strychnin $C_{21}H_{21}O_2N_2$.** 2 g fein gepulvertes Strychnin werden in 160 ccm Wasser eingetragen und die Mischung auf 50° erwärmt, dann durch Einleiten von Schwefeldioxyd die Base gelöst. Dazu fügt man 14 g gepulverten Braunstein und leitet unter Umschütteln weiter schweflige Säure durch, bis nach etwa fünf Minuten das feine Pulver des Mangandioxyds verschwunden ist. Die Temperatur steigt dabei um 20°, aber trotzdem bildet sich schon ein Niederschlag von farblosen Nadeln. Man kühlt in Eis und schlämmt die Kristalle von unverändertem Braunstein und Gangart (5 g) ab. Ausbeute ca. 1,3—1,5 g. Der Verbleib des übrigen Strychnins ist noch nicht aufgeklärt; jedenfalls reagiert die Mutterlauge nicht mehr mit Schwefeldioxyd und Braunstein. Arbeitet man ohne vorherige Erwärmung der Flüssigkeit, so enthält der Niederschlag noch schwefligsaures Strychnin, das an seiner Kristallform, quadratischen kleinen Tafeln, leicht zu erkennen ist. Man kann ihn davon befreien, indem man seine alkalische Lösung mit Chloroform ausschüttelt. Die Kristalle werden noch zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Lufttrocken enthalten sie eine nicht immer konstante Menge Kristallwasser, das im Vakuum über Schwefelsäure bei 105° entweicht. Schmelzpunkt 350—360° [1]).

8. Sulfosäuren der aromatischen Reihe mit der Sulfogruppe **in der Seitenkette** entstehen

a) durch Umsetzung von Benzylchlorid mit neutralem schwefligsaurem Kali[2]):

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5CH_2Cl} + K_2SO_3 = \underset{\text{Benzyl-sulfonsaures Kalium}}{C_6H_5 \cdot CH_2(SO_3K)} + KCl$$

b) bei starkem Erhitzen von Ketonen der aromatischen Reihe mit konzentrierter Schwefelsäure [3]):

$$\underset{\text{Phenylaceton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} + H_2SO_4 = \underset{\text{Phenylmethylsulfosäure oder Benzylsulfosäure}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H} + CH_3 \cdot COOH$$

9. Aromatische Sulfochloride entstehen aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Behandlung derselben mit Schwefelsäurechlorhydrin (Chlorsulfonsäure vgl. S. 1051) $SO_3HCl$, z. B.[4]):

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + 2\,SO_3HCl = \underset{\text{p-Nitrobenzolsulfochlorid}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown SO_2Cl \end{matrix}} + HCl + H_2SO_4$$

10. Sulfosäuren aromatischer Aldehyde können erhalten werden durch Umsetzung der chlorierten aromatischen Aldehyde mit Alkalisulfiten unter Druck[5]).

$$\underset{\text{p-Chlorbenzaldehyd}}{Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHO} + K_2SO_3 = \underset{\text{p-Benzaldehyd-sulfosaures Kalium}}{C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH:O \\ \diagdown SO_3K \end{matrix}} + KCl$$

## b) Einführung in Körper der aliphatischen Reihe.

Außer nach den unter 1. bis 10. erwähnten Methoden bilden sich Sulfosäuren der aliphatischen Reihe nach folgenden Verfahren:

11. Durch Oxydation der SH-Gruppe (2. Bd. S. 671, 674) mit starker Salpetersäure[6]) oder Kaliumpermanganat[7])

$$\underset{\text{Äthylmerkaptan}}{C_2H_5SH} + O_3 = \underset{\text{Äthylsulfonsäure}}{C_2H_5SO_3H}$$

---

[1]) Leuchs und W. Schneider, B. 41, 4393 (1908).
[2]) Boehler, A. 154, 50 (1870); G. Mohr, A. 221, 216 (1883).
[3]) Krekeler, B. 19, 2625 (1886).
[4]) F. v. Heyden Nachfolger, D.R.P. 89997 Kl. 12; Frdl. IV, 38 (1899).
[5]) Frdl., VII, 108 (1905); D.R.P. 88952 u. 107918.
[6]) Löwig u. Werdmann, P. 49, 329 (1840). [7]) Autenrieth, A. 259, 363 (1890).

**Darstellung von Äthylsulfonsäurechlorid $C_2H_5(SO_2Cl)$ aus Äthylmerkaptan $C_2H_5(SH)$**[1]. In eine geräumige, ca. 4 l fassende, wohl verschließbare Flasche werden abwechselnd und in nur geringer Menge Äthylmerkaptan und 4 Mol. Kaliumpermanganatlösung gebracht, so daß Permanganat im geringen Überschuß vorhanden ist. Nach dem Umschütteln findet sofortige Entfärbung unter beträchtlicher Erwärmung statt. Ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ist nicht unbedingt erforderlich. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wird neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zu wiederholten Malen mit Alkohol ausgekocht, wodurch das äthylsulfonsaure Kalium in Lösung geht. — Das völlig trockne Kaliumsalz wird mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid im geringen Überschuß zerrieben und die halbflüssig gewordene Masse in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich hierbei das Äthylsulfochlorid als schweres, unangenehm riechendes, gelbliches Öl ab. Aus 80 g Äthylmerkaptan werden auf diese Weise 65 g Äthylsulfochlorid erhalten.

12. Durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure[2]) gehen die Disulfide (2. Bd. S. 676 f.) in Sulfosäuren über.

$$C_6H_5S \cdot S \cdot C_6H_5 \longrightarrow 2\, \underset{\text{Benzolsulfosäure}}{C_6H_5 \cdot SO_3H}$$

13. Durch Oxydation geht die Sulfingruppe $-SO_2H$ (2. Bd. S. 679) in die Sulfosäuregruppe $-SO_3H$ über[3]). Dieses Verfahren dient vor allem zur Darstellung von Zykloparaffinsulfosäuren.

**Darstellung von Hexahydrobenzol-sulfosäure $CH_2\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH \cdot SO_3H$ aus Hexylchlorid $C_6H_{11}Cl$**[4]). 6 g angeätzte Magnesiumspäne werden mit einer Lösung von 30 g R-Hexylchlorid in 100 ccm Äther übergossen und auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis alles Magnesium gelöst ist. Dann wird mit weiteren 100 ccm Äther verdünnt und unter Kühlung ein lebhafter Strom von trockenem Schwefeldioxyd eingeleitet. Wenn die Abscheidung des Reaktionsproduktes beendet ist, zerlegt man es mit Eiswasser, hebt die ätherische Schicht, die den größten Teil der neutralen Nebenprodukte der Reaktion enthält, ab, schüttelt noch einige Male mit Äther durch, um sie möglichst vollständig zu entfernen und engt die restierende wäßrige Lösung von hexahydrobenzol-sulfinsaurem Magnesium auf dem Wasserbade ein. Wenn sie hinreichend konzentriert ist, läßt man erkalten; das Salz scheidet sich dann in weißen Kristallkrusten ab. Das rohe sulfinsaure Magnesium wird unter vorsichtigem Erwärmen in Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer kalt gesättigten Permanganatlösung oxydiert. Man kocht auf, filtriert siedend heiß vom Braunstein ab, entfernt etwa noch vorhandenes Magnesium durch Zusatz von Kaliumkarbonatlösung und dampft ein, bis die Abscheidung farbloser Kristallnadeln [Di-R-hexylsulfon, $(C_6H_{11})_2SO_2$] beginnt. Sie werden nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt. Aus dem Filtrat gewinnt man durch weitere Konzentration einen großen Teil des hexahydrobenzolsulfosauren Kaliums ohne weiteres frei von anorganischen Beimengungen; der Rest wird aus den Abdampfrückständen der Mutterlaugen durch Extraktion mit absolutem Alkohol isoliert. Zur Darstellung der freien Sulfosäure wird das R-hexansulfosaure Kalium zunächst in R-Hexansulfochlorid, $C_6H_{11} \cdot SO_2Cl$, übergeführt, indem man das trockne fein gepulverte Salz in einem Kölbchen mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid zusammenbringt und unter Eiskühlung umschüttelt. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und gießt nach dem Erkalten in Eiswasser. Dabei scheidet sich das Chlorid als schweres Öl ab, das mit Äther aufgenommen über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet wird. Durch mehrtägiges Digerieren mit der zehnfachen Menge Wasser bringt man das Sulfochlorid fast vollständig in Lösung. Beim Eindampfen derselben bleibt die freie Hexahydrobenzolsulfosäure als dunkelgefärbtes Öl zurück, das, im Exsikkator erkaltend, kristallinisch erstarrt. Es wird durch Aufstreichen auf Ton von schmierigen Verunreinigungen befreit und durch Umlösen aus wenig absolutem Alkohol als fast weiße, sehr hygroskopische Kristallmasse erhalten. Schmelzpunkt 90—92°.

---

[1]) Autenrieth, A. 259, 363 [1890]. [2]) Otto, B. 13, 1275 (1880).
[3]) Otto, A. 145, 317; B. 10, 2181; W. Borsche und W. Lange, B. 38, 2766 (1905); B. 40, 2220 (1907).
[4]) W. Borsche und W. Lange, B. 38, 2766 (1905).

14. Aliphatische Sulfosäuren entstehen durch Behandeln der Alkylhalogene oder der Alkyl-schwefelsauren Salze mit Natriumsulfit[1]).

$$\underset{\text{Äthylchlorid}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Natriumsulfit}}{NaSO_3Na} = \underset{\text{Äthylsulfosaures Natrium}}{C_2H_5SO_3Na} + NaCl\ ^{2)}$$

$$\underset{\text{Äthylsulfat}}{C_2H_5SO_4Na} + NaSO_3Na = C_2H_5SO_3Na + Na_2SO_4\ ^{3)}.$$

Die Sulfurierung durch Behandlung der Halogenderivate mit Natriumsulfit scheint nicht immer durchführbar zu sein, wenigstens nicht bei den mit negativen Substituenten versehenen Alkylhalogenen[4]).

Versuche, die in dieser Richtung mit Diphenylhalogenmethan zur Sulfurierung des Diphenylmethans in seiner Seitenkette unternommen wurden, und zwar einerseits durch Erhitzen von 9 g des Monochlorderivates im Bombenrohr mit einer Lösung von 10 g Natriumsulfit in 50 g Wasser drei Stunden auf 120°, andererseits durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler von 14 g Diphenylmonobrommethan mit einer konzentrierten Lösung von 7 g Natriumsulfit, führten nicht zur gewünschten Reaktion:

$$(C_6H_5)_2C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown H\end{matrix} + NaSO_3Na = (C_6H_5)_2C\begin{matrix}\diagup SO_3Na\\ \diagdown H\end{matrix} + NaCl$$

Es entstand vielmehr als alleiniges Reaktionsprodukt in quantitativer Ausbeute Benzhydroläther, wobei intermediär die Bildung von Benzhydrol durch Verseifung des Diphenylhalogenmethans anzunehmen ist:

$$(C_6H_5)_2C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown Cl\end{matrix} + HOH = \underset{\text{Benzhydrol}}{(C_6H_5)_2C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{matrix}} + HCl$$

2 Moleküle Benzhydrol spalten bei längerem Kochen 1 Molekül Wasser ab und gehen in Benzhydroläther, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot (C_6H_5)_2$, über. Durch die Anhäufung der negativen Phenylgruppen ist das Halogenatom so labil geworden, daß die Umsetzung mit Natriumsulfit hinter die verseifende Wirkung des Lösungsmittels zurücktritt.

15. Alkylschwefelsaure Salze gehen beim Erhitzen mit Jodkalium im geschlossenen Rohr auf 120—150° in Alkylsulfonate über[5]). Sie bilden dabei Doppelsalze von Alkalisulfonaten mit Alkalijodiden.

$$(C_2H_5)_2SO_3 + JK \longrightarrow (C_2H_5SO_3 \cdot K)_4KJ.$$

16. Aliphatische Karbonsäuren geben mit Chlorsulfosäure Sulfosäuren[6]).

$$CH_3 \cdot COOH + HSO_3Cl = \underset{\text{Sulfoessigsäure}}{CH_2 \cdot SO_3H \cdot COOH} + HCl$$

17. Eine direkte Sulfurierung eines aliphatischen Körpers durch konzentrierte (nicht rauchende) Schwefelsäure findet statt bei der Behandlung von Trimethylessigsäure, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO_2H$, mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Isobutylendisulfosäure, $C_4H_6(SO_3H)_2$ [7]).

**Darstellung von Isobutylen-disulfosäure aus Trimethylessigsäure.** 3 g Trimethylessigsäure werden mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure drei bis vier Stunden auf 105—110° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das etwas schwärzlich gewordene Gemisch in

[1]) D. Schenk, Apothekerztg. 74, 725 (1909). [2]) Strecker, A., 148, 90 [1870].
[3]) Mayer, B. 23, 909 [1890]. [4]) Rosenheim u. Sarow, B. 38, [2], 1302 [1905].
[5]) Baumstark, A., 140, 81 (1866).
[6]) Bistrzycki und Mauron, B. 40, 4370 [1907].
[7]) W. Muthmann, B. 31, 1880 [1898].

$^1/_2$ l Wasser gegossen, wobei keine Abscheidung erfolgt. Hierauf wird die Lösung durch aufgeschlämmtes Bariumkarbonat von der Schwefelsäure befreit. Das Filtrat wird direkt auf das Kaliumsalz verarbeitet, indem es auf dem siedenden Wasserbade mit Kaliumkarbonat bis zur beginnenden alkalischen Reaktion versetzt wird. Das ausgefallene Bariumkarbonat wird abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Ausbeute 35%. Die freie Isobutylen-disulfosäure wird aus der wäßrigen, kalten Lösung ihres Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Das Bleisalz $C_4H_6(SO_3)_2Pb + 2\,H_2O$ wird gewonnen, indem die wie für das Kaliumsalz bereitete schwefelsaure Lösung der Säure, statt mit Barium- mit Bleikarbonat neutralisiert, filtriert und fast bis zur Trockne verdampft wird. Das Filtrat vom Bleisulfid wird zunächst auf dem Wasserbade, sodann im Vakuumexsikkator eindunsten gelassen. Dabei kristallisiert die Sulfosäure in farblosen, rhombenförmigen, mikroskopischen Täfelchen aus, die an der Luft rasch zerfließen.

18. Durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure entsteht Methandisulfosäure[1]). Wahrscheinlich erfolgt zunächst Addition von Sulfosäure- und Hydroxyl-Gruppen:

$$\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix} + 2\,H_2SO_4 = \begin{matrix} CH(OH)_2 \\ \cdot \\ CH(SO_3H)_2 \end{matrix}$$

Der intermediär gebildete Körper zerfällt dann nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH\cdot(OH)_2 \\ \cdot \\ CH(SO_3H)_2 \end{matrix} + SO_3 = CH_2(SO_3H)_2 + CO_2 + SO_2 + H_2O.$$

**Darstellung von Methandisulfosäure aus Acetylen und rauchender Schwefelsäure.** In 100 ccm der sogenannten 80%igen rauchenden Schwefelsäure des Handels wird unter Eiskühlung $1^1/_2$ Stunden lang ein gleichmäßiger trockner Acetylenstrom geleitet. Die Wärmeentwicklung wird allmählich schwächer, und man erhält schließlich eine dicke, sirupartige Flüssigkeit von solcher Konsistenz, daß das Gas nicht mehr durchpassiert. Diese wird in $^1/_2$ l Eiswasser gegossen, die wäßrige Lösung mit Bariumkarbonat und etwas Ätzbaryt übersättigt, unter Erwärmen eine halbe Stunde Kohlensäure eingeleitet, abfiltriert und der Niederschlag dreimal mit Wasser extrahiert. Aus den vereinigten Filtraten kristallisiert beim Erkalten ein schönes Bariumsalz aus. Aus diesem Bariumsalz wird die freie Methandisulfosäure durch Behandeln mit Schwefelsäure erhalten. Sie bildet äußerst zerfließliche dünne Nädelchen[1]).

## 2. Erkennung.

a) Die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe sind fast alle in Wasser leicht lösliche, mehr oder weniger leicht kristallisierbare Substanzen von stark saurem Charakter. Die Säuren und ihre Salze sind sehr beständig und vertragen eine hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Man kann sie unter Druck unzersetzt destillieren[2]). Die aromatischen Sulfosäuren spielen gegenüber den aliphatischen Sulfosäuren eine weit größere Rolle, da sie als solche in der Farbstoffindustrie und Pharmazie eine große Verwendung finden.

b) Aus den Alkalisalzen der aromatischen Sulfosäuren erhält man mit Phosphorpentachlorid die Sulfochloride (2. Bd. S. 1051), die durch Behandeln mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat in die meist gut kristallisierenden Sulfamide $R\cdot SO_2\cdot NH_2$ (2. Bd. S. 1052) übergeführt werden können. Die letzteren werden häufig zur Identifizierung und Konstitutionsermittlung der Sulfosäuren benützt.

---

[1]) W. Muthmann, B. 31, 1880 (1898).
[2]) F. Krafft und W. Wilke, B. 33, 3207 (1900).

c) Auch die Überführung der Sulfosäuren durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd in Phenole, welch letztere als solche identifiziert werden, kann zur Erkennung der Sulfosäuren dienen.

d) Manche Sulfosäuren liefern auch schwerlösliche Metallsalze, z. B. Silbersalze oder Bariumsalze.

## 3. Quantitative Bestimmung.

a) Zur quantitativen Bestimmung der Sulfosäuren bedient man sich meistens des Kaliumsalzes. Eine abgewogene Menge (ca. 1,2—1,5 g) des Kaliumsalzes wird durch Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel in Kaliumsulfat umgewandelt, bis dasselbe rein weiß erscheint; darauf wird schwach geglüht. Aus dem Gewicht des auf diese Weise erhaltenen Kaliumsulfats wird der Gehalt an Kalium berechnet und aus diesem auf die Anzahl der Sulfogruppen geschlossen.

b) Andererseits kann man auch den Gehalt an Schwefel direkt bestimmen, indem man eine abgewogene Menge der freien Sulfosäure oder ihrer Salze mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohre bis zur vollkommenen Oxydation erhitzt und die sich hierbei bildende Schwefelsäure in Form von Bariumsulfat zur Wägung bringt. (Siehe bei Schwefelbestimmung 1. Bd. S. 54 u. 2. Bd. Nachträge.

## 4. Umwandlung und Eliminierung.

Der Ersatz der Sulfosäuregruppe $-SO_3H$ durch die verschiedensten Radikale ist besonders bei den aromatischen Sulfosäuren von größerer Bedeutung.

1. Durch Erhitzen mit Salzsäure, eventuell unter Druck, oder durch Einwirkung von Wasserdampf läßt sich die Sulfogruppe abspalten[1]).

$$C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O = C_6H_6 + H_2SO_4$$

Auch bei der kathodischen Einwirkung des elektrischen Stromes kann Abspaltung der Sulfogruppe eintreten[2]).

Diese Reaktion ist in manchen Fällen zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen von Bedeutung. Wird nämlich der eine Kohlenwasserstoff unter gewissen Verhältnissen sulfuriert, der andere nicht, so kann man zunächst den letzteren durch Abheben von der schwefelsauren Lösung der Sulfosäure des ersteren trennen und aus dieser den ursprünglichen Kohlenwasserstoff regenerieren.

2. Durch reduzierende Agenzien[3]) kann bisweilen Abspaltung einer Sulfogruppe stattfinden; so entsteht aus p-Sulfozimtsäure $HSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$ durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium (2. Bd. 708) Hydrozimtsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

**Darstellung von Hydrozimtsäure aus p-Sulfozimtsäure**[4]). Die Sulfozimtsäure oder ihr Natriumsalz wird in ihrer zwanzigfachen Menge Wasser gelöst; dann werden Aluminiumspäne, welche vorher durch Eintauchen in Sublimatlösung amalgamiert wurden (vgl. 2. Bd. 708), im Überschuß hinzugegeben. Die mit Natriumhydroxyd deutlich alkalisch

---

[1]) J. M. Crafts, B. 34, 1350 (1901); Ullmann und Dahmen, B. 41, 3744 (1908).
[2]) Kalle & Co., Biebrich a. Rh., D.R.P. 146716 Kl. 12 q; Frdl. VII, 119 (1905).
[3]) F. J. Moore, B. 33, 2014 (1900); Jachia, A. 323, 113 (1902).
[4]) F. J. Moore, B. 33, 2014 (1900); Jachia; A. 323, 113 (1902).

gemachte Lösung bleibt über Nacht an einem warmen Ort stehen, wird dann am nächsten Tage mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt (hierbei findet eine starke Entwicklung von Schwefeldioxyd statt) und zwei- oder dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt eine weiße, schwefelfreie Masse; diese kristallisiert aus heißem Wasser in langen seidenglänzenden Nadeln und erweist sich durch den Schmelzpunkt (48°), sowie durch ihr allgemeines Verhalten als Hydrozimtsäure. Ausbeute 25 % der Theorie.

**Darstellung von Anthranilsäure** (o-Aminobenzoësäure), $C_6H_4\langle{NH_2 \atop COOH}$ **aus Sulfoanthranilsäure,** $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ COOH \\ SO_3H \end{cases}$[1]. In der Patentschrift 129165 ist die Überführung der Sulfoanthranilsäure in die Anthranilsäure durch Abspaltung der Sulfogruppe vermittels Natriumamalgam beschrieben worden. Es wurde nun gefunden, daß diese Abspaltung der Sulfogruppe auch durch den elektrischen Strom bewerkstelligt werden kann.

Eine neutrale oder schwach saure Lösung von Sulfoanthranilsäure wird — im Kathodenraum — mit einer Stromdichte von 100 bis 1000 Ampere oder darüber für den Quadratmeter Kathodenfläche so lange elektrolysiert, bis die Lösung hell und fast farblos geworden ist. Man verwendet vorteilhaft als Kathode Quecksilber oder amalgamierte Kathoden. Bei wachsender Stromdichte geht die Abspaltung der Sulfogruppe rascher vor sich. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert, worauf dann die Anthranilsäure auskristallisiert. Für die weitere Verarbeitung ist aber naturgemäß eine Isolierung der Anthranilsäure nicht immer erforderlich.

3. Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der aromatischen Sulfosäuren in der Kali- oder Natronschmelze, wobei unter Abspaltung der Sulfogruppe Phenole gebildet werden. (Siehe unter Phenole S. 762.)

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + KOH = C_6H_5 \cdot OH + K_2SO_3$$
$$C_6H_4 \cdot (SO_3K)_2 + 2\,KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2\,K_2SO_3$$

Beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd und Bleisuperoxyd werden die Methylgruppen in den Homologen des Benzols zu Karboxyl oxydiert. Gleichzeitig erfolgt ein Ersatz der $SO_3H$-Gruppe durch Wasserstoff. Aus o-Toluolsulfonsäure $C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)\overset{2}{H}SO_3$ entsteht Benzoësäure und aus m-Mesitylensulfonsäure $C_6H_3(CH_3)_3HSO_3$ Trimesinsäure $C_6H_3(COOH)_3$[2].

**Beispiel.** 5 g o-xylol-4-sulfonsaures Natrium, 50 g Kalihydrat, 12 g Wasser und 30 g Bleisuperoxyd lieferten beim halbstündigen Erhitzen auf 210—220° 2,2 g Phtalsäure, entsprechend einer Ausbeute von 70,5 %.

4. Beim Verschmelzen von aromatischen Sulfosäuren mit Natriumamid, $NaNH_2$, wird die Sulfogruppe durch die Amino-Gruppe ersetzt[3]. Nicht immer tritt dabei die Aminogruppe an dieselbe Stelle, die zuvor die $SO_3H$-Gruppe innehatte. (Ortswechsel der $HSO_3$-Gruppe!)

**Darstellung von 2,5-Amidonaphtol** [Naphthalinformel mit —OH und $NH_2$] **aus 2,6-Naphtolsulfosäure, (Schäffersäure)** $HO_3S$— [Naphthalinformel] —OH. Es werden 50 g 2,6-naphtolsulfosaures Natrium (Schäffersalz) mit 75 g Natriumamid (siehe unten) und ca. 60 g Naphtalin im Ölbade

---

[1]) Kalle & Co., Biebrich a. Rh., D.R.P. 146716 Kl. 12q; Frdl. VII, 119 (1905).
[2]) Gräbe und Kraft, B. 39, 2507 (1906). [3]) Franz Sachs, B. 39, 3006 (1906).

40 Minuten auf 230—240° erhitzt. Als Schmelzgefäß dient ein Kupferzylinder, der von Natriumamid nicht angegriffen wird. Er besteht aus einem Kupferrohr (20 cm hoch, Durchmesser 6 cm, Wandstärke 1 mm) mit hart angelötetem Boden. Auf den Boden des Kupferzylinders wird zunächst eine Naphtalinschicht gestreut, dann die Schmelzmasse eingefüllt und endlich nochmals Naphtalin. Ist die Masse flüssig geworden, so wird energisch gerührt und das besonders bei höheren Temperaturen rasch verdampfende Naphtalin von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach Beendigung der Schmelze wird auf eine Bleiplatte gegossen, deren Rand umgebogen ist. Die erkaltete Schmelze, welche sich vom Naphtalin gut trennen läßt, wird in kleinen Stücken in Eiswasser eingetragen, angesäuert und das Naphtalin mit Wasserdampf abgerieben. Hierbei ballen sich meist Harz und Kohle zu Klumpen zusammen. Das Filtrat wird auf 0° abgekühlt, wobei etwa entstandenes Naphtol sich ausscheidet. Dann läßt sich durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat leicht das Aminonaphtol abscheiden. Bei einiger Übung gelingt es, die Hauptmenge direkt fast weiß zu erhalten, unreinere Fraktionen werden aus heißem, mit Tierkohle versetztem Wasser umgelöst. Ausbeute 16,5 g Aminonaphtol, entsprechend 51 % Ausbeute.

***Darstellung von Natriumamid** $NaNH_2$[1]). Das Verfahren besteht darin, daß man bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes des Natriums, aber unterhalb des Dissoziationspunktes des Natriumamids liegt, das für die Reduktion nötige trockne Ammoniakgas in Blasen in dem geschmolzenen Natrium in so raschem Strome aufsteigen läßt, daß einerseits die Aufspaltung des Ammoniaks in seine Komponenten Stickstoff und Wasserstoff vermieden wird und andererseits die durch die Reaktion erzeugte Wärme zur Fortführung des Prozesses genügt.*

*In einem mit geschmolzenem Natrium gefüllten Tiegel wird Ammoniak unter einem bestimmten Druck durch ein unten offenes Rohr eingeleitet. Das Ammoniak wird durch ein wenig über der unteren Öffnung des Rohres im Tiegel angebrachtes Sieb fein verteilt und steigt in dem Metall in Blasen in die Höhe, wobei es sofort mit diesem in Reaktion tritt. Die Reaktion verläuft bei genügend rascher Zufuhr von Ammoniak derart, daß sämtliches Ammoniak sich mit dem Natrium in Amid umsetzt und praktisch kein Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff aufgespalten wird.*

*Freies Ammoniak tritt über der Oberfläche erst dann auf, wenn sämtliches Natriummetall in Amid übergeführt ist, derart, daß man an dem Auftreten von freiem Ammoniak an der Oberfläche das Ende der Reaktion erkennen kann. Ein weiteres Zeichen des Endes der Reaktion ist es, daß alsdann die Temperatur der Masse sehr schnell sinkt. Um diese günstigen Resultate zu erreichen, empfiehlt es sich, die Menge des in der Zeiteinheit zugeführten Ammoniaks zur Gesamtmenge des vorhandenen Natriums in ein bestimmtes Verhältnis zu bringen. Für vorteilhaft hat es sich z. B. erwiesen, wenn man auf 6 kg feuerflüssiges Natrium ungefähr 1 kg Ammoniak in der Stunde einwirken läßt.*

*Bei dem vorliegenden Verfahren hat sich nämlich die ganz unerwartete Tatsache gezeigt, daß, während bei dem Überleiten von Ammoniak über geschmolzenes Natrium beim Überschreiten einer gewissen Ammoniakgeschwindigkeit ein großer Teil des Ammoniaks als solches unverbraucht entweicht, ohne daß die Aufspaltung von Ammoniak hintangehalten wird, hier auch bei sehr raschem Einleiten des Gases in das geschmolzene Natrium einmal kein Ammoniak entweicht und zweitens die schädliche Aufspaltung von Ammoniak bei wachsender Geschwindigkeit immer geringer wird, so daß sie bei einer bestimmten Einleitungsgeschwindigheit ganz aufhört.*

*Anstatt reines Natrium kann man auch seine billiger darzustellenden Legierungen mit anderen Metallen verwenden. In diesem Falle lagert sich das gebildete Amid über das rückständige Metall.*

5. Ebenso tritt beim Erhitzen von Anthrachinon-$\alpha$-monosulfosäure mit wäßrigem Ammoniak auf 180—190° ein Ersatz der Sulfogruppe durch die Aminogruppe ein unter Bildung von $\alpha$-Amidoanthrachinon[2])

$NH_2$

$C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle C_6H_3$

[1]) Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roeßler in Frankfurt a. Main, D.R.P. 117623 Kl. 12, i 29.

[2]) Merz, Z. 1868, 33; Fittig-Ramsay, A. 168, 246 (1874).

6. Ein Ersatz der Sulfogruppe durch die Nitrogruppe tritt ein beim energischen Nitrieren von Sulfosalizylsäure mit Salpeterschwefelsäure[1]).

7. Unterwirft man ein Alkalisalz einer Sulfosäure gemeinsam mit Zyankalium oder Ferrozyankalium der trocknen Destillation, so erhält man, indem sich eine Kohlenstoffsynthese vollzieht, ein Säurenitril[2]). (Vgl. S. 684.)

$$\underset{\text{Benzolsulfosaures Kalium}}{C_6H_5 \cdot SO_3K} \xrightarrow{KCN} \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5 \cdot CN}$$

8. Aus den Alkalisalzen der Sulfosäuren erhält man mit Phosphorpentachlorid die Sulfochloride, $R \cdot SO_2 \cdot Cl$[3]).

$$C_6H_5 \cdot SO_3Na + PCl_5 = \underset{\text{Benzolsulfochlorid}}{C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl} + POCl_3 + NaCl$$

**Darstellung von Benzolsulfochlorid aus benzolsulfosaurem Natrium mittels Phosphorpentachlorid.** In einem trocknen Kolben werden 100 g gut getrocknetes benzolsulfosaures Natrium (vgl. 2. Bd. 1042) mit 400 g Phosphorpentachlorid, welches zuvor fein pulverisiert wurde, durch Schütteln gut miteinander gemischt. Die Mischung wird eine viertel bis eine halbe Stunde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade unter dem Abzuge erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt gießt man dann allmählich in Eiswasser (die zehnfache Gewichtsmenge vom angewandtem benzolsulfosauren Natrium), welches sich in einem Kolben befindet, und schüttelt gut um. Nach einstündigem Stehen nimmt man das Benzolsulfochlorid mit Äther auf und verdampft, nachdem man die meistens trübe ätherische Lösung filtriert hat, den Äther. Ausbeute 40—50 g.

Um größere Mengen von Benzolsulfochlorid zu bereiten, kann die Einwirkung der technisch so leicht zugänglichen Chlorsulfonsäure auf Benzol[4]) dienen. Man erhält nach diesem direkten Verfahren unter geeigneten Bedingungen über 60 % der Theorie an Sulfochlorid.

**Darstellung von Benzolsulfochlorid mittels Chlorsulfonsäure.** In einem $^1/_2$ l-Rührkessel werden 400 ccm (700 g) Chlorsulfonsäure (siehe unten) auf —15° abgekühlt und dann innerhalb drei bis vier Stunden bei dieser Temperatur unter gutem Rühren 78 g Benzol zutropfen gelassen. Der sich in Menge bildende Chlorwasserstoff muß ungehindert entweichen können, zu starke Kühlung der Eintropfstelle ist wegen Verstopfungsgefahr zu vermeiden. Die Reaktionsmischung läßt man dann in dünnem Strahl unter Rühren auf Eis fließen, das von außen noch durch eine Kältemischung gekühlt ist; das Flüssigkeitsvolumen beträgt schließlich 2—3 l, die Temperatur soll 20° nicht übersteigen. Das abgeschiedene Öl + Sulfobenzid $(C_6H_5)_2S$ wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, auf dem Wasserbade konzentriert und das Sulfobenzid durch Petroläther gefällt. Das nach dem Abdampfen hinterbleibende Rohöl enthält nur mehr wenig Sulfobenzid, das nach der Vakuumdestillation den Rückstand bildet. Die Ausbeute an reinem Benzolsulfochlorid (Sdp. 144—145°, 17 mm) beträgt 70—80 g, die an Sulfobenzid 18 g. Viel bessere Ausbeute erhält man bei Verarbeitung größerer Mengen, da man direkt das Rohöl trocknen kann und vom Sulfobenzid im Vakuum abdestilliert. So lieferte das zehnfache Quantum (780 g Benzol) 1100 g reines Benzolsulfochlorid, entsprechend 62 % der theoretisch berechneten Menge.

Zu dieser Vorschrift bemerkt F. Ullmann, daß sie keinerlei Vorteile gegenüber derjenigen bietet, welche er bereits in seinem Organisch-chemischen Praktikum gegeben hat[5]).

***Darstellung von Chlorsulfonsäure*** $SO_3HCl$[6]). *Um beliebige Mengen von Sulfonsäurechlorid darzustellen, kann man die im Handel vorkommende kristallisierte rauchende Schwefelsäure, welche in der Wärme zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit schmilzt und 38—39 % Schwefelsäureanhydrid, also demnach fast reine Pyroschwefel-*

[1]) Frdl. I, 324 (1888). [2]) Frdl. VII, 194 (1905).
[3]) Otto, Z. 1866, 106; Otto, A. 145, 321 (1868); Bourgeois, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 18, 432 (1899).
[4]) Pummerer, B. 42, 1802 (1909). [5]) Ullmann, B. 42, 2057 (1909).
[6]) Beckurts und Otto, B. 11, 2058 (1878); E. P. 1879 Nr. 2828.

*säure ist, verwenden. Man leitet in die in einer Retorte befindliche flüssige Säure so lange trocknes Salzsäuregas, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird, und destilliert hierauf das unter bedeutender Temperaturerhöhung entstandene Chlorhydrin ab. Das in der Regel schwach gefärbte Destillat wird in einer gut gekühlten Retorte aufgefangen und schließlich durch einmalige Rektifikation, wobei fast die ganze Menge zwischen 149 und 151° übergeht, gereinigt. Die Ausbeute entspricht beinahe der Theorie. So geben z. B. 250 g kristallisierte rauchende Schwefelsäure 145—153 g rohe Chlorsulfonsäure (Schwefelsäuremonochlorhydrin).*

*Nach einem andern Verfahren bildet sich Schwefelsäuremonochlorhydrin, indem man konzentrierte Schwefelsäure, verdünnt durch Zusatz von Kochsalz, zu rauchender Schwefelsäure gibt. Die dabei entstehende Chlorwasserstoffsäure bildet mit Schwefelsäureanhydrid die Chlorsulfonsäure. E. P. 1879, Nr. 2828.*

9. Die Sulfamide, $R \cdot SO_2 \cdot NH_2$, (Sulfonamide) entstehen aus den Sulfochloriden durch Behandeln mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat[1]).

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl + NH_3 = \underset{\text{Benzolsulfamid}}{C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2} + HCl$$

In den Sulfamiden ist infolge der stark negativen Natur der $R \cdot SO_2$-Gruppe der Wasserstoff der $NH_2$-Gruppe so leicht durch Metalle vertretbar, daß jene sich bereits in wäßrigen Alkalien zu Salzen der Amide auflösen.

**Darstellung von Benzolsulfamid aus Benzolsulfochlorid.** In einer Porzellanschale versetzt man 100 g fein pulverisiertes Ammoniumkarbonat mit ca. 10 ccm Benzolsulfochlorid, verreibt beide miteinander und erwärmt die Mischung unter gutem Umrühren solange über einer kleinen Flamme, bis der Geruch des Sulfochlorids verschwunden ist. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, filtriert an der Saugpumpe ab, wäscht mehrfach mit Wasser nach und kristallisiert aus Alkohol, dem man bis zur Trübung heißes Wasser hinzufügt, um. Schmelzpunkt 156°.

10. Sulfosäure-Ester bilden sich beim Stehenlassen von einem Sulfochlorid mit einem aliphatischen Alkohol[2]).

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl + C_2H_5 \cdot OH = \underset{\text{Benzolsulfosäureäthylester}}{C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5} + HCl$$

Erwärmt man die Sulfosäure-Ester mit einem Alkohol, so bildet sich unter Regenerierung der Sulfosäure ein aliphatischer Äther[3]), z. B.

$$C_6H_5 \cdot SO_3C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot SO_3H + \underset{\text{Äthyläther}}{C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5}$$

Diese Ätherbildung vollzieht sich analog der Bildung des Äthyläthers beim Erhitzen von Ätherschwefelsäure mit Alkohol. Sie verläuft wie diese kontinuierlich und die bei der Reaktion entstehende Benzolsulfosäure wirkt als schwächere Säure auf den Alkohol nicht wie die Schwefelsäure zersetzend (verkohlend) ein, so daß der Prozeß längere Zeit ununterbrochen fortgeführt werden kann. Man hat daher die aromatischen Sulfosäuren in jüngster Zeit zur technischen Darstellung des Äthyläthers zu verwenden versucht[2]).

11. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholische Lösung von aliphatischen und aromatischen Sulfosäurechloriden entstehen Sulfinsäuren[3]).

---

[1]) Gerhardt, Chancel, J. 1852, 434.

[2]) F. Krafft, B. 26, 2823, 2829 (1893); Krafft und Roos, D.R.P. 69115 Kl. 12; Frdl. III. 10 (1896).

[3]) Schiller und Otto, B. 9, 1585 (1876).

$$2\,C_2H_5 \cdot SO_2Cl + 2\,Zn = Zn(C_2H_5SO_2)_2 + ZnCl_2$$
Äthylsulfosäurechlorid — Zinksalz der Äthylsulfinsäure[4])

$$2\,C_6H_5 \cdot SO_2Cl + 2\,Zn = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2Zn + ZnCl_2$$
Benzolsulfochlorid — Benzolsulfinsaures Zink

**Darstellung von Benzolsulfinsäure aus Benzolsulfochlorid[1]).** In einem mit kurzem Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt erhitzt man 40 ccm Wasser zum Sieden, fügt 10 g Zinkstaub hinzu und läßt, ohne durch eine Flamme weiter zu erhitzen, allmählich unter häufigem Umschütteln 10 g Benzolsulfochlorid (2. Bd. S. 1051) in kleinen Portionen hinzutropfen, wobei man mit dem erneuten Zusatz immer so lange wartet, bis die unter Zischen verlaufende Reaktion sich gemäßigt hat. Man erwärmt dann noch einige Minuten über einer kleinen Flamme, filtriert nach dem Erkalten den aus benzolsulfinsaurem Zink und überschüssigem Zinkstaub bestehenden Niederschlag ab und wäscht ihn mehrfach mit Wasser nach. Man beachte, daß der unscheinbar aussehende graue Niederschlag das Reaktionsprodukt ist und nicht etwa das wäßrige Filtrat, welches man weggießen kann. Der Niederschlag wird dann mit einer Lösung von 10 g entwässerter Soda in 50 ccm Wasser ca. zehn Minuten nicht ganz bis zum Sieden erhitzt und darauf an der Saugpumpe abfiltriert. Jetzt ist der auf dem Filter befindliche Niederschlag wertlos, während das Filtrat das benzolsulfinsaure Natrium gelöst enthält. Man dampft es etwa auf die Hälfte seines Volumens ein und säuert nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei sich die freie Benzolsulfinsäure, besonders leicht beim Reiben mit einem Glasstabe, in farblosen Kristallen abscheidet, die man nach dem Filtrieren aus wenig Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt 83—84°.

12. Aus den aliphatischen und aromatischen Sulfochloriden erhält man ferner durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder Zinn und Salzsäure die Thiole oder Merkaptane[2]). Vgl. 2. Bd. S. 671.

13. Ferner entstehen Thiophenole durch Verdrängung der Sulfosäuregruppe mittels Kaliumsulfhydrats[3]).

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + KSH = C_6H_5 \cdot SH + K_2SO_3$$
Benzolsulfosaures Kalium — Thiophenol

Diese Überführung von Sulfosäuren in Merkaptane durch Schmelzen analog der üblichen Phenolschmelze geschieht unter Druck wegen der leichten Zersetzlichkeit der Sulfhydrate. Diese Reaktion bietet besonders Interesse, da man mit ihrer Hilfe in den so wertvollen Schwefelfarbstoffen die Gegenwart von Sulfhydrylgruppen mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen hat[4]).

**Darstellung von $\beta$-Thionaphtol aus $\beta$-Naphtalin-sulfosäure[5]).** 25 g $\beta$-naphtalinsulfosaures Natrium werden mit 100 g einer 50 %igen Lösung von Kaliumsulfhydrat angeteigt und in einem Eisentiegel, der auf einen zweiten leeren, umgestülpten Tiegel in einem der üblichen Laboratoriumsautoklaven mit Bügelverschluß ruht, auf Temperaturen von ca. 200—220° und 10—20 Atmosphären Druck drei Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gelöst und die Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure (100 g Salzsäure spez. Gew. 1,18 und 200 g Wasser) eingegossen. Man erhält eine milch- bis gelblich-weiße, flockige Ausscheidung, die man zum großen Teil mit Äther aufnehmen kann. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein gelbliches, rasch erstarrendes Öl. Die kristallinische Masse löst sich leicht in Äther, schwieriger in Alkohol. Sie ist zum Teil in Alkali löslich. Aus der alkalischen Lösung lassen sich mit Säuren wieder weißgelbe Flocken abscheiden, die bei fraktionierter Kristallisation aus Äther sich in zwei Stoffe trennen lassen, deren einer, der schwer lösliche, sich als $\beta$-Naphtol vom Schmelzpunkt 122°, der andere als $\beta$-Thionaphtol vom Schmelzpunkt 81°

---

[1]) Autenrieth, A. 259, 364 (1890).
[2]) Vogt, A. 119, 143, 152 (1861); Roos, B. 21, 619 (1888); Edinger, B. 41, 937 (1908); Bourgeois, C. 1900, 252.
[3]) Stadler, B. 17, 2080 (1884).
[4]) Gnehm, B. 39, 1020 (1906).
[5]) Schwalbe, B. 39, 3102 (1906).

erweist. Besser als Äther eignet sich Petroläther zur Trennung, in welchem β-Thionaphtol sehr leicht, β-Naphtol schwer löslich ist. Die Ausbeuten sind außerordentlich wechselnd, ohne daß es bisher gelungen wäre, die Ursache aufzuklären.

14. Durch trockne Destillation gewisser Sulfonsäuren entstehen Sulfone mit der zweiwertigen $SO_2<$-Gruppe. In den meisten Fällen zerfallen die aromatischen Sulfosäuren mit der $SO_3H$-Gruppe im Kern in $SO_3$ und die Kohlenwasserstoffe[1]).

$$C_6H_5SO_3H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$$

15. Ebenso entstehen Sulfone durch Erhitzen der Sulfokarbonsäuren oder durch Kochen derselben mit wenig überschüssigem Alkali[2]).

16. Sulfone entstehen durch Wasserabspaltung zwischen der $SO_3H$-Gruppe und Hydroxylgruppe von aromatischen Oxysulfosäuren[3]).

17. Die Alkalisalze der Thiosulfonsäuren $R \cdot SO_2SH$ entstehen durch Eintragen der Sulfonsäurechloride in eine konzentrierte Lösung von Schwefelkalium[4]).

$$C_2H_5 \cdot SO_2Cl + K_2S = C_2H_5 \cdot SO_2SK + KCl$$

---

[1]) Beilstein, A. 133, 34; Kelbe, B. 19, 93; Friedel und Crafts, B. 22, 577; Grieß und Duisberg, B. 22, 2467 (1889).

[2]) Otto, B. 18, 160 (1885).

[3]) M. Markwald und H. Frahne, B. 31, 1854 (1898).

[4]) Spring, B. 7, 1162 (1874).

# Halogengruppe

bearbeitet von

**Dr. Richard Kempf** in Berlin.

Mit vier Abbildungen.

## Einleitung.

Im Vergleich zu der hervorragenden Wichtigkeit, die den Elementen Fluor, Chlor, Brom und Jod als Bestandteilen anorganischer Verbindungen, namentlich als Komponenten vieler in der Natur weit verbreiteter Salze[1]) zukommt, haben die vier Glieder der Halogengruppe als Bausteine in den Molekülen organischer Substanzen an sich nur eine untergeordnete Bedeutung. Im allgemeinen beschränkt sich das chemische Interesse an halogenhaltigen organischen Verbindungen auf mehrere hauptsächlich therapeutisch wichtige Stoffe (z. B. Äthylchlorid, Chloral, Chloroform, Jodoform), einige halogenhaltige Farbstoffe[2]), von denen neuerdings die Küpenfarbstoffe, namentlich die verschiedenen halogenierten Indigos im Vordergrunde des Interesses stehen[3]), und eine Anzahl halogenhaltiger Lösungsmittel, von denen Tetrachlorkohlenstoff das bekannteste ist[4]). Wenn auch manche Anzeichen dafür sprechen, daß organische Halogenverbindungen für spezielle Funktionen des lebenden Organismus von weittragender Bedeutung sind[5]), und wenn auch bekannt ist, daß viele Seepflanzen und Seetiere mit Hilfe der im Meereswasser gelösten Salze organische Halogenkörper zu produzieren vermögen (Jodgorgosäure = 3,5-Dijod-tyrosin in der Koralle Gorgonia Cavoloni[6]), Leukoverbindung des Dibrom-indigos in den Purpurschnecken[7]) usw.), so scheinen dennoch die Halogene im Haushalt der lebenden Natur nicht eine so bedeutende Rolle zu spielen wie etwa Schwefel und Phosphor oder gar wie die vier organogenen Elemente.

Unvergleichlich viel bedeutungsvoller für Wissenschaft wie Technik und von weit vielseitigerem Interesse als fertige organische Halogenkörper sind dagegen halogenhaltige organische Verbindungen als Zwischenprodukte

---

[1]) „Halogen" = Salzbildner. [2]) Z. B. Eosin = Tetrabrom-fluoresceïn, siehe die Formel S. 1091. [3]) Vgl. darüber z. B. R. Bohn, B. 43, 991—994 (1910).

[4]) Siehe auch: Konsortium für elektrochem. Industrie, Nürnberg, Ch. Z. 31, 1095, (1905). — Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Ch. Z. 32, 256 (1908).

[5]) E. Baumann, H. 21, 319 (1895/96); E. Baumann u. Roos, H. 21, 481 (1895/96); E. Baumann, H. 22, 1 (1896/97). — Vgl. Pauly u. Gundermann, B. 41, 3999 (1908).

[6]) Drechsel, Z. B. 33, 90 (1896); Henze, H. 38, 60 (1903) und 51, 64 (1907); Wheeler und Jameson, Am. 33, 365 (1905); Abderhalden und Guggenheim, B. 41, 1238 (1908); A. Oswald, H. 59, 321 (1909) u. H. 65, 141 (1910).

[7]) P. Friedländer, B. 42, 765 (1909).

bei chemischen Umsetzungen und Synthesen. Von den zahllosen wichtigen Anwendungen, die in dieser Richtung organische Halogenkörper gefunden haben, sei nur an die Synthesen von Wurtz, Fittig, Friedel-Crafts, Sandmeyer, Grignard usw. erinnert. Die Darstellung organischer Halogenverbindungen im chemischen Laboratorium ist infolgedessen in den meisten Fällen nicht Selbstzweck, sondern Mittel zum Zweck. —

Im folgenden werden zunächst die Methoden behandelt, die zur Einführung von Halogen in organische Substanzen („Halogenieren") dienen *(Erstes Kapitel).*

Darauf folgen einige Nachträge über die im übrigen a. a. O. behandelte qualitative und quantitative Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen *(Zweites und Drittes Kapitel).*

Am Schluß werden die Arbeitsmethoden erörtert, mit deren Hilfe man das Halogen aus organischen Substanzen wieder entfernt („Dehalogenieren im engeren Sinne") *(Viertes Kapitel)* oder es gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauscht („Dehalogenieren im weiteren Sinne") *(Fünftes Kapitel).*

Den weitaus größten Raum beansprucht in der folgenden Abhandlung das erste Kapitel. Der rein äußerliche Grund hierfür liegt darin, daß die Themata der übrigen Kapitel bereits größtenteils an anderen Stellen des vorliegenden Handbuchs ausführlich bearbeitet worden sind. Auf die in Betracht kommenden Orte wird im folgenden bei den betreffenden Kapiteln verwiesen.

## Erstes Kapitel.

# Einführung von Halogen in organische Verbindungen.
## (Halogenieren.)

### Vorbemerkung.

Mit **Halogenieren im weitesten Sinne des Wortes** bezeichnet man wohl am besten jede Einführung von Halogen in eine organische Substanz, ohne Rücksicht darauf, ob das Halogen in der halogenierten Verbindung direkt oder durch Vermittlung eines anderen Elementes an Kohlenstoff gebunden ist, ferner ohne Rücksicht darauf, ob die halogenierte Substanz in Lösung so dissoziiert ist, daß man das Halogen durch die gewöhnlichen Ionenreaktionen nachweisen kann oder nicht. In diesem Sinne würde z. B. auch — entgegen der üblichen Ausdrucksweise — die Darstellung von Haloïdsalzen der Amine und von quaternären Ammoniumbasen sowie die Gewinnung der isologen Oxoniumsalze unter den Begriff Halogenieren fallen.

Da es sich jedoch beim Halogenieren in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle darum handelt, das Halogen direkt mit einem Kohlenstoffatom zu verknüpfen, so soll im folgenden nur von diesem **Halogenieren im engeren Sinne (Kohlenstoffhalogenierung)** die Rede sein [1]).

Da sich das in organische Substanzen eingeführte Halogen in seinen Funktionen meist nicht unwesentlich unterscheidet, je nachdem es an ein Kohlenstoffatom eines ringförmigen oder eines offenen Kohlenstoffskeletts gebunden ist, so ergibt sich die Einteilung der „Kohlenstoffhaloge-

[1]) Über Halogenierung an Stickstoff siehe das Kapitel „Aminogruppe".

nierung" weiter in der Weise, **daß man zwischen aromatisch und aliphatisch gebundenem Halogen unterscheidet.** Bei aromatischen Substanzen mit Seitenketten kann das Halogen durch Variation der Arbeitsweise entweder in den Kern oder in die Seitenkette dirigiert werden (vgl. S. 1066 ff.).

**Das kernständige Halogen ist im allgemeinen schwerer beweglich als das in der Seitenkette befindliche** [1]) (siehe z. B. S. 1121.).

| $C_6H_4\mathbf{Cl} \cdot CH_3$ | $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ | p-$C_6H_4\mathbf{Cl} \cdot CH_2Cl$ |
|---|---|---|
| o-, m-, p-Chlortoluol | $1^1$-Chlortoluol = Benzylchlorid | $1^1$,4-Dichlortoluol = p-Chlorbenzylchlorid |

**Das fett gedruckte Chloratom ist schwer beweglich.**

Ein anderes Einteilungsprinzip der Halogenierungsmethoden besteht darin, daß man zwischen **direkter** und **indirekter** Halogenierung unterscheidet.

Die **direkte Halogenierung** begreift alle die Vorgänge, die unmittelbar zur Verkettung von Kohlenstoff und Halogen führen. Hierher gehört die Substitution von Wasserstoff durch Halogen und die Addition von Halogen an ungesättigte Bindungen. (Vgl. 2. Bd. 617 ff.) Unter die Bezeichnung **indirekte Halogenierung** gehören dann alle die Prozesse, bei denen nicht Wasserstoff, sondern ein anderes Element oder eine Atomgruppe durch Halogen substituiert wird. Wie sehr diese zweite Kategorie von Arbeitsmethoden die Bezeichnung indirekt verdient, erhellt aus dem wichtigsten hierher gehörenden Beispiel: dem Ersatz eines Wasserstoffatoms über die Nitro-, Amino- und Diazogruppe durch Halogen. Hiernach nitriert man zunächst eine aromatische Verbindung, reduziert dann den Nitrokörper zum Amin, diazotiert darauf das Amin zum halogenwasserstoffsauren Diazoniumsalz und führt endlich dieses mittels der Sandmeyerschen Reaktion (2. Bd. 834 ff.) in die gesuchte Halogenverbindung über. So umständlich diese Art der Halogenierung auch auf den ersten Blick erscheinen mag, so groß ist dennoch ihre praktische Bedeutung, vor allem auch deshalb, weil die Stellung des Halogens in einem auf diesem Wege halogenierten Körper gewöhnlich ohne weiteres eindeutig festliegt. Soweit diese indirekten Halogenierungsmethoden an anderen Stellen des Handbuchs beschrieben sind, wird darauf in dem vorliegenden Kapitel nicht näher eingegangen, sondern nur ein Seitenhinweis jener Stellen gegeben.

Von den vier Halogenen spielen namentlich Chlor und Brom als Substituenten in organischen Verbindungen eine große Rolle für präparative und analytische Zwecke, sowohl in der Technik wie im wissenschaftlichen Laboratorium. Die Anwendung von Jod tritt dagegen etwas in den Hintergrund, und die Einführung von Fluor in organische Substanzen ist bisher von ganz untergeordneter Bedeutung.

Durch Eintritt von Halogenatomen in das Molekül einer organischen Substanz entstehen entweder einfache oder gemischte Halogenverbindungen, je nachdem die Halogenatome gleichartig oder ungleichartig sind

| $C_6H_5Cl$ | $C_6H_4ClFl$ | $C_6HCl_3J_2$ |
|---|---|---|
| Chlorbenzol | Chlor-fluorbenzol | 1,2,4-Trichlor-dijodbenzol |
| einfache | gemischte | |
| Halogenverbindung | | |

[1]) Über labiles Halogen in aromatischen Verbindungen vgl. Ullmann, A. 366, 79 (1909).

Im folgenden werden die wichtigsten Methoden der „Halogenierung im engeren Sinne" in der Reihenfolge steigender Atomgewichte der vier Halogene behandelt, also zunächst das **Fluorieren** (S. 1058 ff.), sodann das **Chlorieren** (S. 1059), darauf das **Bromieren** (S. 1084) und endlich das **Jodieren** (S. 1102). Es sei nochmals hervorgehoben, daß einzelne Abschnitte, — z. B. die Addition von Halogen oder von Halogenwasserstoff an ungesättigte Bindungen, die Darstellung von Säurehaloïden, ferner die Chlorierung und Bromierung bei Gegenwart von Katalysatoren — hier nur andeutungsweise beschrieben werden, weil diese Methoden an anderen Stellen des Handbuchs ausführlich behandelt worden sind.

---

# I. Fluorieren.

## Vorbemerkung.

Die experimentellen Schwierigkeiten, elementares Fluor herzustellen und damit zu operieren, verbieten die direkte Anwendung dieses Halogens als allgemeines Halogenierungsmittel. Auch wirkt elementares Fluor meist zu heftig auf organische Substanzen ein — bisweilen unter Detonation und Feuererscheinung und oft unter Zerstörung des Moleküls bis zur Bildung von Fluorwasserstoff und Kohlenstoff-fluoriden[1].

**Die Einführung von Fluor in organische Substanzen geschieht daher fast ausnahmslos auf indirektem Wege: entweder durch Umsetzung von Chlor-, Brom- oder Jodderivaten mit Fluorsilber oder durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Diazokörper oder Diazo-aminoverbindungen.**

## 1. Fluorierung mit Hilfe von Fluorsilber.

*Durch die Einwirkung von Fluorsilber auf Jodalkyle bilden sich Fluoralkyle*[2]:

$$R \cdot J + AgFl = R \cdot Fl + AgJ.$$

**Darstellung von Fluor-äthyl**[3]. $C_2H_5 \cdot J + AgFl = C_2H_5 \cdot Fl + AgJ$. Man läßt Jodäthyl auf Fluorsilber tröpfeln und befreit das sich entwickelnde Gas vom Jodäthyldampf, indem man es durch ein auf $-20^0$ gehaltenes Kühlrohr und über $+40^0$ warmes Fluorsilber leitet.

Auch mehrere Jodatome in einer aliphatischen Substanz können mittels Fluorsilbers durch ebensoviele Fluoratome ersetzt werden.

**Darstellung von Fluoroform**[4]. $CHJ_3 \rightarrow CHFl_3$. Je 1 Teil Jodoform und Fluorsilber werden innig mit Sand gemischt und in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt.

---

[1] Vgl. H. Moissan, Le Fluor et ses composés. Paris 1900, S. 240 ff.

[2] H. Moissan, C. r. 107, 260; C. 1888, 1092. — Derselbe, C. r. 107, 992; C. 1889, I, 129. — H. Moissan und Meslans, C. r. 107, 1155; C. 1889. I, 154. — Meslans, C. r. 108, 352; C. 1889, I, 129. [3] Moissan, C. r. 107, 260; B. 21, Ref. S. 736 (1888).

[4] Valentiner und Schwarz, D.R.P. 105916; Friedländer, 5, 715; M. Meslans, C. r 110, 717; B. 23, Ref. 377 (1890); vgl. auch Valentiner und Schwarz, D.R.P. 106513; Friedländer, 5, 716.

Bei ca. 40° beginnt die Umsetzung und schreitet ganz allmählich weiter, ohne daß äußere Wärmezufuhr notwendig ist. Das freiwerdende Fluoroformgas wird mit Alkohol und dann mit Kupferchlorürlösung gewaschen. Das nun chemisch reine Fluoroform wird über Wasser aufgefangen. Ausbeute quantitativ.

Auf ähnliche Weise kann *Tetrafluorkohlenstoff* ($CFl_4$) aus Tetrachlorkohlenstoff dargestellt werden[1], ferner *Methylenfluorid* ($CH_2Fl_2$) aus Methylenchlorid[2]. Methylenfluorid zeigt antiseptische Eigenschaften[3], ohne irritierend zu wirken[4].

Ebenfalls mittels Fluorsilbers lassen sich Säurechloride in Säurefluoride verwandeln. So wird Benzoylchlorid durch Fluorsilber in *Benzoylfluorid* übergeführt[5]:

$$C_6H_5 \cdot COCl \rightarrow C_6H_5 \cdot COFl$$

Jedoch ist für diese Reaktion auch fein gepulvertes und vollkommen trocknes **Fluorwasserstoff-Fluorkalium** brauchbar[6].

## 2. Fluorierung mit Hilfe von Fluorwasserstoff.

Fluorwasserstoffsäure dient als Halogenierungsmittel fast ausschließlich zum Ersatz der Diazogruppe in Diazoniumsalzen oder Diazo-aminoverbindungen durch Fluor. Bezüglich dieser Methode, zu organischen Fluorkörpern zu gelangen, siehe 2. Bd., S. 837.

Fluorwasserstoff wird auch in Form von 55 %iger rauchender Flußsäure zur Gewinnung von Fluor-Eiweißverbindungen angewendet[7].

---

# II. Chlorieren.

### Vorbemerkung.

Die Chlorierungsmethoden werden am besten nach den Chlorierungsmitteln, die zur Anwendung gelangen, in drei Kapiteln behandelt.

Das erste Kapitel (S. 1060) beschreibt die direkte Einwirkung von elementarem Chlor ohne Anwendung von Katalysatoren,

das zweite Kapitel (S. 1065) die gleiche Methode, aber bei Gegenwart von Katalysatoren,

das dritte Kapitel (S. 1070) die Anwendung chlorhaltiger Verbindungen (Phosphorchloride, Salzsäure, unterchlorige Säure usw.).

---

[1]) Moissan, C. r. 110, 276; C. 1890, I, 572. — Derselbe, C. r. 110, 951; C. 1890, II, 82. — Berthelot, C. r. 110, 279; C. 1890, I, 573. — Chabrié, C. r. 110, 279; C. 1890, I, 573. — Meslans, Bl. [3] 3, 244; C. 1890, I, 750. — Derselbe, C. r. 110, 1202; C. 1890, II, 83.

[2]) Chabrié, C. r. 110, 1202; C. 1890, II, 83.

[3]) Chabrié, C. r. 111, 794; C. 1891, I, 749.

[4]) Chabrié, Bl. [3] 7, 18; C. 1892, I, 375.

[5]) Guenez, Bl. [3] 5, 886; C. 1891, I, 58.

[6]) Borodine, A. 126, 60 (1863).

[7]) Klopfer, D.R.P. 216216; Ch. Z. 33, Rep. 630 (1909).

## A. Chlorierung mit elementarem Chlor ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren.

### 1. Chlorierung mit fertig gebildetem (molekularem) Chlorgas.

Chlorgas wird im Laboratorium am einfachsten den käuflichen Bomben (vgl. 1. Bd., S. 176) entnommen, in denen es sich im flüssigen Zustande — bei 20° unter einem Druck von 6,6 Atmosphären — befindet. Wenn sich bei der Entnahme von Chlorgas aus der aufrecht stehenden Stahlflasche die Temperatur in dieser so stark erniedrigt, daß die Bombe äußerlich bereift und die Gasentwicklung infolge der geringen Tension des flüssigen Chlors bei niedriger Temperatur (Siedepunkt des Chlors: —33,6° bei Atmosphärendruck) gehemmt wird, so muß man die Bombe durch Auflegen heißer Tücher oder Übergießen mit heißem Wasser wieder auf die normale Temperatur bringen. Beim Arbeiten mit einer Chlorbombe ist durch Vorlegen einer leeren Waschflasche zu verhindern, daß eine Flüssigkeit (des Reaktionsgemisches oder einer zwischengeschalteten, mit Flüssigkeit beschickten Waschflasche) in den Stahlzylinder zurücksteigen kann.

Von den *chemischen Methoden der Darstellung von Chlorgas* im Laboratorium sei hier nur auf das von Graebe[1]) vorgeschlagene Verfahren näher eingegangen[2]).

Die Methode beruht auf der Oxydation von Salzsäure durch Kaliumpermanganat:

$$\underset{158,03}{KMnO_4} + \underset{291,7}{8\,HCl} = \underset{177,3}{5\,Cl} + MnCl_2 + KCl + 4\,H_2O.$$

Man erhält so ein ganz reines, von Sauerstoff und von Chlordioxyd freies Chlor und kann es in bequemer Weise dosieren. Um genau berechnete Chlormengen zu entwickeln, wägt man die der obigen Gleichung entsprechende theoretische Menge kristallisiertes Kaliumpermanganat ab und wendet einen Überschuß der Säure an (auf 1 Mol. Permanganat reichlich 10 Mol. Säure statt deren 8).

***Darstellung von Chlor nach Graebe[1]).*** *Man bringt die abgewogene Menge Kaliumpermanganat in einen Kolben und läßt aus einem mit umgebogener Spitze versehenen Tropftrichter[3]) konzentrierte Salzsäure (d = 1,17) zutropfen. Für je 10 g $KMnO_4$ sind 60—65 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,17 erforderlich. Man erhält so 11,2 g Chlor. Die Chlorbildung erfolgt anfangs in der Kälte; es scheidet sich hierbei Mangandioxyd aus, und die Flüssigkeit erwärmt sich etwas. Nachher muß man die Entwicklung durch Erhitzen zu Ende führen. Damit keine Unterbrechung des Gasstroms eintritt, ist es zweckmäßig, mit dem Erwärmen zu beginnen, sobald die Hälfte der erforderlichen Salzsäure zugegeben ist. Benutzt man zum Zutropfen die hierzu sehr zweckmäßigen Bulkschen Tropftrichter[3]), so lassen sich auch sehr bequem die letzten Mengen Chlor durch Kohlendioxyd verdrängen, indem man den Kohlensäure-Apparat mit dem Tubulus des Tropftrichters verbindet.*

An Stelle von Kaliumpermanganat kann man auch Kaliumdichromat anwenden[4]) (vgl. die Darstellung von m-Chlor-p-oxy-benzaldehyd S. 1063).

Zum *Trocknen von Chlor* dient konzentrierte Schwefelsäure oder

---

[1]) Graebe, B. 35, 43 u. 2754 (1902).

[2]) Vgl. im übrigen z. B.: E. Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 1, S. 247 ff. Siehe auch dieses Handbuch, 2. Bd. 628.

[3]) Vgl. z. B. Graebe, B. 34, 649 (1901).

[4]) Vgl. z. B.: Biltz, B. 37, 4032 (1904).

Phosphorpentoxyd. Kautschuk und Korke werden durch einen Überzug mit Vaseline oder Paraffin gegen die zerstörende Wirkung des Halogens geschützt[1]).

*Entfernung überschüssigen Chlors.* Nach Beendigung der Chlorierung kann überschüssiges Chlor durch Erwärmen der Lösung oder mittels Durchleitens von Luft oder Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit aus dieser entfernt werden[2]). Auch läßt sich überschüssiges Chlor mittels schwefliger Säure (I), Natriumbisulfit (II) oder durch Quecksilber (III) auf chemischem Wege entfernen. Man setzt von dem chlorbindenden Reagens so viel zu dem Reaktionsgemisch, daß dieses seine grüngelbe Farbe verliert und nicht mehr nach Chlor riecht:

$$\text{I. } H_2SO_3 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2\,HCl$$
$$\text{II. } NaHSO_3 + H_2O + Cl_2 = NaHSO_4 + 2\,HCl$$
$$\text{III. } 2\,Hg + Cl_2 = Hg_2Cl_2.$$

Das während der Reaktion unbenutzt entweichende Chlor wird in Kalkmilch geleitet.

Beim Arbeiten mit elementarem Chlor ist auf gute Dichtung der Apparatur zu achten und stets unter einem gut ziehenden Abzuge oder im Freien zu operieren.

Das zu chlorierende Produkt kann bei der Einwirkungstemperatur entweder gasförmig, flüssig oder fest sein.

*Gase chloriert* man häufig durch bloßes Zusammenleiten mit Chlor (vgl. die Darstellung von Phosgen 2. Bd. 1062).

*Flüssigkeiten werden* am einfachsten *chloriert,* indem man das Chlor direkt einleitet. Verläuft die Reaktion so zu heftig, so fügt man ein Verdünnungsmittel, das die Flüssigkeit löst und von Chlor nicht angegriffen wird, hinzu. Hierfür kommen namentlich Wasser, Salzsäure, Eisessig, (vgl. 2. Bd., S. 945, 973 u. 974) Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff usw., wohl auch Nitrobenzol[3]) oder rauchende Schwefelsäure (vgl. S. 1068) in Betracht.

*Feste Körper* endlich *können* in der Weise *chloriert werden,* daß man sie fein pulvert, flach ausbreitet und dann Chlor über sie leitet oder sie — wie den Kalk bei der Chlorkalkdarstellung — einer ruhenden Chloratmosphäre aussetzt. Bei unzersetzt schmelzenden oder siedenden festen Substanzen wird gelegentlich auch bis zum Schmelz- bez. Siedepunkt der Verbindung erhitzt und dann das Chlor wie mit einer Flüssigkeit oder einen Dampf (siehe oben) zur Reaktion gebracht. In den übrigen Fällen löst man die feste Substanz in einem der oben genannten, gegen Chlor indifferenten Flüssigkeiten und leitet das Chlor in die Lösung ein.

**Chlorgas wirkt als Halogenierungsmittel auf organische Substanzen entweder substituierend oder sich addierend.** (Über Chlor als oxydierendes Agens siehe dieses Handbuch 2. Bd., S. 129.) In manchen Fällen wirkt es gleichzeitig chlorierend und oxydierend; z. B. erhält man neben anderen Produkten *Chloral* (Trichlor-acetaldehyd), wenn man Chlor in Äthylalkohol einleitet[4]) (vgl. S. 1068):

$$CH_3 \cdot CH_2OH \longrightarrow CCl_3 \cdot CHO$$

Vor der Einatmung von Chlor ist zu warnen.

---

[1]) Klason, B. 23, 331 (1890).

[2]) Vgl. z. B. Emil Fischer, A. 215, 310 (1882); Hafner, B. 22, 2525 (1889).

[3]) Vgl. z. B.: Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld, D.R.P. 107721; Frdl. 5, 302.

[4]) Liebig, A. 1, 189 (1832).

## a) Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen.

(Vgl. auch 2. Bd. 628 ff. und 665.)

1. ***Darstellun v n Phos en.*** Leitet man Chlor und Kohlenoxyd im molekularen Mengenverhältnis in eine Zehnliterflasche aus weißem Glase und von da in einen zweiten ebenso großen Kolben, so erhält man einen regelmäßigen Strom von *Phosgen* (Karbonylchlorid)[1]: $CO + Cl_2 = COCl_2$. Vgl. auch unter Nachtrag.

Zur Einleitung der Reaktion ist Sonnen- oder Magnesiumlicht notwendig; ist der Prozeß einmal im Gange, so geht er auch im diffusen Tageslicht weiter.

Auch ohne Sonnenlicht erhält man Phosgen, wenn man Chlor und Kohlenoxyd durch eine ca. 40 cm lange, mit Tierkohle gefüllte Glasröhre leitet. Diese erwärmt sich dabei so stark, daß man sie mit feuchten Tüchern kühlen muß[2].

2. Auf ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen, Acetylen, wirkt Chlor namentlich im Sonnenlicht sehr heftig ein, mit Acetylen erfolgt unter Umständen Verpuffung[3]:

$$\underset{\text{Acetylen}}{CH \vdots CH} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Tetrachlor-aethan} \\ \text{(Acetylen-tetrachlorid)}}}{CHCl_2 \cdot CHCl_2}$$

3. Weiteres über die Addition von Chlor, z. B. an Benzol, siehe S. 1067.

## b) Substitution von Wasserstoff oder Halogen durch Chlor.

**Der Austausch von Wasserstoff gegen Chlor erfolgt ganz allgemein bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen wie der aromatischen Reihe. Es findet hierbei fast stets der Ersatz des direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffes durch das Halogen statt. Wasserstoff der Karboxylgruppe wird fast nie gegen Halogen ersetzt, Wasserstoff alkoholischer oder phenolischer Hydroxylgruppen nur in seltenen Ausnahmen. Das gleiche gilt für den Wasserstoff in Aminogruppen** (siehe das Kapitel „Aminogruppe“).

Die bei der Substitution von Wasserstoff durch Chlor auftretende Salzsäure läßt sich durch Zusatz von angefeuchtetem Kalziumkarbonat oder gepulvertem Marmor der Reaktion entziehen[4]. Speziell bei der Chlorierung von Phenoläthern, z. B. von o-Nitro-anisol, kann die verseifende Wirkung der frei werdenden Salzsäure durch Zugabe von Ameisensäure oder anderen organischen Säuren zum Reaktionsgemisch verhindert werden[5].

Bindet man die Salzsäure nicht im Reaktionsgemisch, so leitet man die entweichenden Gase zur Absorption der Säure über Wasser.

Gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Methan,

---

[1] Wilm und Wischin, A. 147, 150 (1868); A. Emmerling und Lengyel, B. 2, 546 (1869); vgl. Th. Kempf, Inaug.-Dissert., Leipzig 1870, S. 3.

[2] Paternò, G. 8, 233 (1878); C. 1879, 112.

[3] Vgl. Berthelot und Jungfleisch, A. Suppl. 7, 252 (1870); Römer, A. 233, 185 (1886); Schorlemmer, A. 131, 76 (1864) und A. 132, 234 (1864). — Siehe dagegen: Konsortium für Elektrochem. Industrie. Nürnberg, D.R.P. 154657; Frdl. 7, 769.

[4] Fritsch, A. 279, 310 (1894).

[5] K. Öhler, D.R.P. 161664; C. 1905, II, 183.

Äthan usw., werden beim bloßen Zusammenleiten mit Chlor, namentlich im Sonnenlicht, chloriert — oft unter Explosion[1]).

Den Ersatz von Wasserstoff durch Chlor in einem Karbonylkörper zeigt das folgende Beispiel.

**Darstellung von Benzoylchlorid[2]).** $C_6H_5 \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot COCl$. Man leitet durch Benzaldehyd trocknes Chlorgas. (Vgl. 2. Bd. 1060.) Dieses wird unter freiwilliger starker Erhitzung absorbiert, und es entweicht Chlorwasserstoff. Die Flüssigkeit wird, während das Chlorgas noch hindurchstreicht, zum Kochen erhitzt. Wenn keine Salzsäurebildung mehr wahrzunehmen ist, ist die Reaktion beendet. Man erhält so vollkommen reines Benzoylchlorid. Sdp. 198°.

Leitet man dagegen in die Lösung von p-Oxy-benzaldehyd in Chloroform oder Eisessig Chlor ein, so wirkt dieses **Kernwasserstoff substituierend,** und es entsteht *m-Chlor-* bez. *m,m-Dichlor-p-oxy-benzaldehyd*[3]):

CHO / Benzolring / OH ⟶ CHO / Benzolring mit Cl / OH ⟶ CHO / Cl, Benzolring, Cl / OH

**Darstellung von m-Chlor-p-oxy-benzaldehyd[4]).** Man leitet in eine kaltgesättigte, d. h. etwa 1 %ige Lösung von p-Oxy-benzaldehyd in Chloroform unter Abkühlung mit Eis langsam nicht ganz die zur Einführung eines Chloratoms nötige Menge Chlor ein. Dieses entwickelt man aus der berechneten Menge Kaliumdichromat und konzentrierter Salzsäure (vgl. 2. Bd. 628 u. 1060) und saugt den Rest des Chlors aus dem Entwicklungskölbchen und der Waschflasche mittels eines Luftstroms in die Chloroformlösung. Um z. B. 3 g p-Oxy-benzaldehyd in das Monochlorderivat überzuführen, löst man den Aldehyd in 300 g Chloroform und leitet das aus 2,7 g $K_2Cr_2O_7$ und konzentrierter Salzsäure entwickelte Chlor ein.

Ein **Austausch von Brom gegen Chlor** tritt ein, wenn man Chlor in Brombenzol einleitet[5]). Jodbenzol dagegen addiert bei der gleichen Behandlung zwei Atome Chlor und geht in *Phenyljodidchlorid* über.

Nitrobenzol hat sich bei Chlorierungen (und Bromierungen, siehe S. 1088) von Indigo als Lösungsmittel ausgezeichnet bewährt[6]).

**Darstellung von Monochlor-indigo** ($C_{16}H_9O_2N_2Cl$). Man suspendiert 20 Teile fein verteilten Indigo in 200 T. Nitrobenzol, leitet unter Umrühren und Eiskühlung einen mäßigen Strom von Chlor ein und überläßt die Reaktionsmasse, sobald die Gewichtszunahme 14 T. beträgt, 18 bis 20 Stunden sich selbst. Dann filtriert man den Monochlor-indigo ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet. Lebhaft blaugefärbtes Kristallpulver.

## 2. Chlorierung mit verdünntem oder gelöstem Chlorgas.

Um eine zu heftige Wirkung von Chlor auf die zu chlorierende Substanz abzuschwächen, kann man das Chlorgas durch Beimengung eines indifferenten Gases (Luft, Kohlendioxyd usw.) verdünnen oder es in einer indifferenten Flüssigkeit (s. unten) auflösen und diese Lösung in beliebiger Konzentration, eventuell in großer Verdünnung, allmählich mit der organischen Verbindung zur Reaktion bringen.

Mit Luft wurde z. B. das Chlor bei der Darstellung von *2,4,6-Trichlor-*

---

1) Römer, A. 233, 185 (1886); Schorlemmer, A. 131, 76 (1864) und A. 132, 234 (1864). 2) Wöhler und Liebig, A. 3, 262 (1832).

3) Biltz, B. 37, 4032 (1904). 4) Biltz, B. 37, 4032 (1904).

5) Eibner, B. 36, 1229 (1903).

6) Ges. f. chem. Industrie in Basel, D.R.P. 193971 u. Franz. Patent 386841; Ch. Z. 32, Ref. 83 u. 420 (1908). — Vgl.: C. G. Schwalbe, Ch. Z. 33, 967 (1909).

*3-nitranilin* (II) aus m-Nitranilin (I) vermischt[1]), und mit Kohlendioxyd bei der Gewinnung von *Chloranilsäure* (IV) aus 6-Chlor-2,5-dioxy-p-benzochinon[2]) (III):

I ($NH_2$, $NO_2$) ⟶ II ($NH_2$, Cl, Cl, $NO_2$, Cl) III (O, Cl, OH, HO, H, O) ⟶ IV (O, Cl, OH, HO, Cl, O)

Als **flüssige Verdünnungsmittel für Chlorgas** kommen hauptsächlich die folgenden in Betracht: Wasser[3]), Schwefelsäure[4]), Phosphoroxychlorid[5]), Nitrobenzol[5]), Chloroform[6]), Tetrachlorkohlenstoff[7]), Tetrachlor-äthan[8]), Eisessig[9]) u. a.

### 3. Chlorierung mit Chlor in statu nascendi.

Diese Chlorierungsmethode hat den Vorzug der energischeren Wirkung und außerdem der leichten Dosierbarkeit des in Reaktion tretenden Chlors.

Die **Arbeitsweise nach diesem Verfahren** besteht darin, daß man die Substanz in Salzsäure (oder Schwefelsäure und Kochsalz) suspendiert und dann ein Oxydationsmittel zusetzt, z. B. Kaliumchlorat (I), Natriumchlorat (II), Braunstein (III) oder Kaliumbichromat (IV).

Die **Entwicklung des Chlors** kann also nach folgenden Methoden geschehen:

I. $\underset{(122,56)}{KClO_3} + \underset{(218,82)}{6\,HCl} = \underset{(212,76)}{6\,Cl} + \underset{(74,56)}{KCl} + 3\,H_2O$

II. $\underset{(106,46)}{NaClO_3} + \underset{(218,82)}{6\,HCl} = \underset{(212,76)}{6\,Cl} + \underset{(58,46)}{NaCl} + 3\,H_2O$

III. $\underset{(86,93)}{MnO_2} + \underset{(145,88)}{4\,HCl} = \underset{(70,92)}{2\,Cl} + \underset{(125,85)}{MnCl_2} + 2\,H_2O$ bzw.:

$\underset{(86,93)}{MnO_2} + \underset{(233,84)}{4\,NaCl} + \underset{(294,27)}{3\,H_2SO_4} = \underset{(70,92)}{2\,Cl} + \underset{(125,85)}{MnCl_2} + 2\,NaHSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O$

IV. $\underset{(294,20)}{K_2Cr_2O_7} + \underset{(510,58)}{14\,HCl} = \underset{(212,76)}{6\,Cl} + \underset{(316,76)}{Cr_2Cl_6} + \underset{(149,12)}{2\,KCl} + 7\,H_2O$

**Darstellung von p-Monochlor-anthrarufin[10]):**

I (CO, OH, OH, CO) ⟶ II (CO, OH, OH, CO, Cl)

10 Teile Anthrarufin (1,5-Dioxy-anthrachinon) (I) werden in 1000 Teilen Wasser und 1500 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé suspendiert. In die auf 140° erhitzte Flüssigkeit wird nach und

[1]) Langer, A. 215, 109 (1882).
[2]) Kehrmann und Tiesler, J. pr. [2] 40, 486 (1889).
[3]) Witt, B. 8, 143 (1875). [4]) Seelig, J. pr. 39 [2], 180 (1889).
[5]) Emil Fischer und Ach, B. 39, 429 (1906); Böhringer & Söhne, D.R.P. 145880; Friedländer, 7, 675. [6]) Grimaux, B. 5, 222 (1872).
[7]) Michael, J. pr. [2] 46, 225 (1892).
[8]) Konsortium f. elektrochem. Ind., Nürnberg, Ch. Z. 31, 1095 (1907).
[9]) Seelig, J. pr. [2] 39, 181 (1889); siehe auch dieses Handbuch 2. Bd. 974, 977.
[10]) Wedekind & Co., D.R.P. 167743 u. 172300; Friedländer, 8, 273.

nach unter Rühren eine Lösung von 10 Teilen Kaliumchlorat und 50 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser zugegeben, wobei die Temperatur bei 140° gehalten wird. Der p-Monochlorkörper (1,5-Dioxy-4-chlor-anthrachinon) (II) wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Über die **Anwendung naszierenden Chlors** im elektrolytischen Bade siehe „Unterchlorige Säure und ihre Salze" (S. 1074).

Über **Chlorierungen mit naszierendem Chor** in der Reihe der Chinone siehe 2. Bd. 794, 795.

In manchen Fällen treten beim Arbeiten mit Kaliumchlorat und Salzsäure außer der Chlorierung auch gleichzeitig Oxydationsvorgänge ein.

So erhält man z. B. beim Behandeln von o- und m-Kresol mit chlorsaurem *Kalium* und Salzsäure *Dichlor-* und *Trichlor-toluchinone*[1]) (vgl. 2. Bd. 943):

o-Kresol → 3,4-Dichlor-2,5-toluchinon → 3,4,6-Trichlor-2,5-toluchinon

Auf gleiche Weise läßt sich der analoge Übergang von α-Naphtol (I) in *2,3-Dichlor-α-naphtochinon* (II) bewirken[2]) (vgl. 2. Bd. 959):

I → II

Neuerdings schlug Hans Meyer[3]) vor, zur Chlorierung aromatischer Verbindungen die Substanz in Eisessig zu lösen, festes Kaliumpermanganat hinzuzufügen, vielleicht noch einen Katalysator und dann nach und nach konzentrierte wäßrige Salzsäure zutreten zu lassen.

### 4. Chlorierung mit Chlor unter Druck.

Um Chlorgas energischer auf organische Substanzen einwirken zu lassen, schließt man diese entweder mit flüssigem Chlor[4]) oder mit einem an Chlorgas gesättigten Lösungsmittel (siehe S. 1064) oder mit chlorentwickelnden Substanzen (vgl. S. 1064) in einem Bombenrohr ein und erhitzt das Gemisch im Schießofen.

Erhitzt man z. B. 7 g Benzoësäure mit 4 g Braunstein und 40 g rauchender Salzsäure zusammen im Einschlußrohr auf 150°, so bildet sich in guter Ausbeute *m-Chlor-benzoësäure*[5]).

## B. Chlorierung mit elementarem Chlor bei Gegenwart von Katalysatoren.

In den meisten Fällen arbeitet man bei Chlorierungen mit Chlorgas unter Zuhilfenahme von Katalysatoren, die entweder physikalisch oder chemisch wirken.

---

[1]) Southworth, A. 168, 270 (1873).
[2]) Darmstädter und Wichelhaus, A. 152, 301 (1869).
[3]) Hans Meyer, Ch. Z. 34, 269 (1910). [4]) Herzfelder, B. 26, 1258 (1893).
[5]) Hübner und Weiß, B. 6, 175 (1873); vgl. auch Claus, B. 19, 1142 (1886); Zincke und Cooksey, A. 255, 370 (1889).

## I. Chlorierung mit Chlor bei Anwesenheit physikalisch wirkender Katalysatoren.

### 1. Wärme.

Schon die Wärme kann man unter die physikalischen Energieformen rechnen, durch die chemische Prozesse katalytisch beeinflußt werden. Speziell bei Halogenierungen macht sich der Einfluß der Temperatur nicht bloß in einer Beschleunigung der Reaktion geltend, was ja nach der R. G. T.-Regel auf fast alle chemischen Vorgänge zutrifft, sondern auch in einer Änderung des Reaktionsverlaufs.

*Leitet man z. B. Chlor in Toluol bei gewöhnlicher Temperatur ein, so wandert das Halogen hauptsächlich in den Kern* (I), *während es beim Einleiten in siedendes Toluol vorwiegend in die Seitenkette tritt, so daß Benzylchlorid und eventuell Benzalchlorid und Benzotrichlorid entsteht*[1] (II):

I. $C_6H_5 \cdot CH_3 + Cl_2 = HCl + C_6H_4Cl \cdot CH_3$ (hauptsächlich p-, wenig o-Chlor-toluol)
II. $C_6H_5 \cdot CH_3 + Cl_2 = HCl + C_6H_5 \cdot CH_2Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CHCl_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CCl_3$.

Bei diesen und ähnlichen Prozessen übt aber auch der Einfluß des Lichtes und der chemischer Katalysatoren eine wesentlich bestimmende Wirkung auf den Reaktionsverlauf aus[2].

*Bei Gegenwart von Jod oder von Antimon-pentachlorid (siehe S. 1068 u. 1069) tritt z. B. das Chlor, selbst in der Siedehitze, ausschließlich in den Kern ein*[3], *während umgekehrt beim Einleiten von Chlor in Toluol an der Sonne, selbst beim Abkühlen, das Halogen nur in die Seitenkette wandert (siehe unten).*

Sehr auffallend ist auch der Einfluß der Wärme bei der Chlorierung von Essigsäure mit gasförmigem Chlor bei Gegenwart von Schwefel: arbeitet man in der Kälte, so bildet sich im wesentlichen *Acetylchlorid* (I), leitet man dagegen das Chlor in das siedende Gemenge von Essigsäure und Schwefel, so entsteht hauptsächlich *Monochlor-essigsäure*[4] (II):

$$CH_3 \cdot COOH \xrightarrow{Cl+S} \begin{cases} \text{in der Kälte: (I) } CH_3 \cdot COCl \\ \text{in der Hitze: (II) } CH_2Cl \cdot COOH \end{cases}$$

Auch in der Reihe der Purinderivate wurde ein Einfluß der Temperatur auf den Ortseintritt des Halogens beobachtet[5].

### 2. Licht.

Obwohl das Chlor im Licht wohl keine aktivere Modifikation[6] bildet, die sich zu dem gewöhnlichen Chlor verhielte wie etwa Ozon zu Sauerstoff, so gehen doch erwiesenermaßen **die meisten Chlorierungen im Lichte weit schneller vor sich als im Dunkeln**[7]. Besonders auffallend tritt der Einfluß

[1] Beilstein und Geitner, A. 139, 332 (1866).
[2] Vgl. z. B. Seelig, A. 237, 129—181 (1887).
[3] Beilstein und Geitner, A. 139, 333/4 (1866).
[4] Auger und Béhal, Bl. [3] 2, 145 (1889); C. 1889, II, 437.
[5] Emil Fischer und Ach, B. 39, 425 (1906).
[6] Kümmel und Wobig, Z. El. Ch. 15, 252 (1909).
[7] Vgl. aber auch: Stobbe, Z. El. Ch. 14, 473 ff. (1908).

der Helligkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Chlorierungen hervor, wenn man einen Versuch einmal im direkten Sonnenlichte oder bei einer künstlichen Lichtquelle, die an ultravioletten Strahlen reich ist, ausführt, und dann im zerstreuten Tageslicht oder an einer gewöhnlichen künstlichen Lichtquelle[1]).

Chloroform verwandelt sich z. B., wenn man es im direkten Sonnenlicht in einem Strom trocknen Chlorgases destilliert, mit Leichtigkeit in Tetrachlorkohlenstoff, während diese Reaktion bei zerstreutem Tageslicht nur so langsam erfolgt, daß sie als Darstellungsmethode für Chlorkohlenstoff nicht zu empfehlen ist[2]).

Das Licht wirkt jedoch keineswegs auf alle Chlorierungsprozesse gleich stark beschleunigend.

Von großer praktischer Wichtigkeit ist diese auswählende Eigentümlichkeit der Lichtwirkung besonders dann, wenn von zwei nebeneinander gleichzeitig verlaufenden Vorgängen, die sich im Dunkeln ungefähr gleich rasch abspielen, der eine vom Licht beeinflußt wird, der andere dagegen nicht oder doch nur unbedeutend.

So wird z. B. die *Kernsubstitution von Wasserstoff durch Chlor vom Lichte nicht beeinflußt, wohl aber die Substitution in der Seitenkette.* Aus diesem Grunde erfolgt die Chlorierung von Toluol durch Chlorgas im direkten Sonnenlichte ausschließlich in der Seitenkette, auch trotz sorgfältigsten Abkühlens mit eiskaltem Wasser, und man erhält in quantitativ verlaufender Reaktion je nach der Menge des eingeleiteten Chlors *Benzyl-, Benzal-* oder *Benzotrichlorid,* ohne daß bei der Geschwindigkeit dieser Reaktion Chlortoluole entstehen könnten[3]).

Während die Substitution von Benzolwasserstoff durch Chlor also keine Lichtreaktion ist, wird die Addition von Chlor an Benzol vom Lichte wesentlich beschleunigt. Bei der Einwirkung von Chlor auf Benzol bildet sich daher im Sonnenlicht sehr rasch *Benzol-hexachlorid* $C_6H_6Cl_6$ und fast gar kein Chlorbenzol $C_6H_5Cl$.

Auch bei der Chlorierung von dampfförmigem Naphtalin mit Chlorgas wurde der günstige Einfluß chemisch wirksamer Strahlen (Quecksilberlampe) erprobt[4]).

Welche Strahlen von bestimmter Wellenlänge zur Beförderung eines speziellen chemischen Prozesses am geeignetsten sind, muß in jedem einzelnen Falle ausprobiert werden. Es gibt Reaktionen, die durch Strahlung einer Art beschleunigt, durch solche anderer Art gehemmt werden[5]).

Über die Laboratoriumstechnik bei photochemischen Untersuchungen siehe dieses Handbuch 1. Bd. 311 ff.

### 3. Dunkle elektrische Entladungen.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von dunklen elektrischen Entladungen und ultraviolettem Licht auf Chlorgas in einem Quarzglasgefäß bildet sich anscheinend ein chemisch besonders wirksames Chlor. Es sei auf die Originalliteratur verwiesen[6]).

---

1) Vgl. z. B. Korten und Scholl, B. 34, 1903 (1901).
2) A. W. Hofmann, A. 115, 264 (1860).
3) Schramm, B. 18, 608 (1885).
4) Ellis u. Mc Elroy, Amerik. Pat. 914251; Ch. Ztg. 33, Rep. 210 (1909).
5) Siehe z. B.: Trautz, Physik. Zeitschr. 7, 899 (1906); C. 1907, I, 925. — Stobbe, Z. El. Ch. 14, 473 ff. (1908).
6) Vgl. z. B. Ruß, M. 26, 627 (1905) und B. 38, 1310 (1905); Briner und Durand, Z. El. Ch. 14, 706, 748 u. 788 (1908); Foster, B. 38, 1781 (1905).

## II. Chlorierung mit Chlor bei Anwesenheit chemisch wirkender Katalysatoren (vgl. 2. Bd. 295).

### 1. Eisen und Eisensalze.

Metallisches Eisen findet in Form von **Draht**[1], **Pulver**[2] oder **Spänen**[3] als Katalysator bei Chlorierungen Anwendung.

Von Eisensalzen wird am besten ein 1%iger Zusatz von frisch sublimiertem **Eisenchlorid** benutzt[4]. Feuchtigkeit ist bei dieser Arbeitsweise sorgfältig auszuschließen[5].

Alkohol wird z. B. von Chlor bei Gegenwart von Eisenchlorid viel schneller und vollständiger chloriert als ohne Eisenchlorid. Es bildet sich ein Gemisch von *Chloral* (Trichlor-acetaldehyd) und *Chloral-hydrat*[4]:

$$CH_3 \cdot CH_2OH \rightarrow CCl_3 \cdot CHO + CCl_3 \cdot CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Bei der **Darstellung von Monochlor-benzol** aus Benzol und elementarem Chlor erleichtert der **Zusatz eines Gemisches von Eisenchlorid mit fein zerteiltem, metallischem Eisen** die Reaktion außerordentlich. Der Prozeß verläuft dann unter sehr gleichmäßiger Salzsäure-Entwicklung und ohne wesentliche Erhöhung der Temperatur, so daß ein Kühlen nicht notwendig ist. Man verfährt in der Weise, daß man die Einführung des Chlors in das Reaktionsgefäß unterbricht, bevor sämtliches in diesem enthaltene Benzol chloriert ist. So erhält man im wesentlichen nur Monochlor-benzol neben geringen Mengen Dichlor-benzol. Nach dem Abdestillieren bei einer Temperatur unterhalb 80° bleibt in dem Gefäß als trockene Masse der Katalysator zurück, der infolge des Reaktionsvorganges an Wirksamkeit noch gewonnen hat und daher mit Vorteil weiterbenutzt wird[6].

Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Bimsstein dienen als Katalysatoren bei der Chlorierung von Naphtalin (in Dampfform) mit gasförmigem (elektrolytisch entwickelten) Chlor[7].

### 2. Jod.

Jod wirkt sehr energisch als Chlorüberträger[8]. Seine Wirkung beruht auf der intermediären Bildung von Chlorjod (ClJ), das auch ein ausgezeichnetes Jodierungsmittel ist (vgl. S. 1109 u. 1113).

Bei höheren Temperaturen kann man nach diesem Verfahren eine durchgreifende, vollständige Chlorierung erreichen[9].

Leitet man in Toluol, das mit Jod versetzt ist, Chlor ein, so wird nur Kern-, nicht Methylwasserstoff durch Chlor ersetzt (siehe oben S. 1066).

Iuvalta[10] schlug ein Chlorierungsverfahren vor, das auf der gleichzeitigen Anwendung von Jod und rauchender Schwefelsäure beruht.

---

[1] Siehe z. B. Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr., D.R.P. 108165; Friedländer, 5, 51.
[2] Siehe z. B. Rupp, B. 29, 1628 (1896).
[3] Vgl. u. a. Pollak, D.R.P. 134306; Friedländer, 6, 178.
[4] Page, A. 225, 199 ff. (1884).
[5] Seelig, A. 237, 132 u. 179 (1887).
[6] Saccharinfabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen a. Elbe, D.R.P. 219242; C. 1910, I, 1074.
[7] Ellis und Mc. Elroy, Amerik. Pat. 914251; Ch. Ztg. 33, Rep. 210 (1909).
[8] Hugo Müller, Soc. 15, 41 (1862); C. 1862, 682.
[9] Krafft und Merz, B. 8, 1296 (1875); Ruoff, B. 9, 1483 (1876); Krafft, B. 10, 801 (1877); Kade, J. pr. [2] 19, 462 (1879).
[10] Iuvalta, D.R.P. 50177; Friedländer, 2, 93; Rupp, B. 29, 1629 (1896).

### 3. Schwefel.

Auch Schwefel kann gelegentlich als Katalysator bei Chlorierungen mit Chlorgas dienen, z. B. zur Darstellung von Acetylchlorid und Chloressigsäure[1]) (siehe oben S. 1066). Das wirksame Agens hierbei ist wahrscheinlich Schwefel-tetrachlorid $SCl_4$.

### 4. Antimonchlorür oder -chlorid.

Die katalytische Wirkung des Antimonchlorürs ($SbCl_3$) beruht auf der intermediären Bildung von Antimonchlorid ($SbCl_5$). Während Benzol mit Jod als Überträger durch Chlor nicht erschöpfend chloriert werden kann, gelingt dies bei Anwesenheit von Antimonchlorür[2]).

Bei der Chlorierung von Toluol übt Antimonchlorür die gleiche, das Chlor dirigierende Wirkung aus wie das Jod (siehe S. 1066 u. 1068).

Auf Grund der Arbeiten von Askenasy und Mugdan[3]) wird Acetylen (I) mit Hilfe von Chlor und Antimon-pentachlorid in *Tetrachlor-äthan* (Acetylen-tetrachlorid) (II) übergeführt:

$$\text{I}\quad CH\vdots CH \longrightarrow \text{II}\quad CHCl_2 \cdot CHCl_2$$

**Darstellung von Tetrachlor-äthan aus Acetylen**[4]). Man leitet in eventuell mit Acetylen-tetrachlorid verdünntes Antimon-pentachlorid Acetylen ein. Hierbei bildet sich unter Absorption des Acetylens eine Doppelverbindung von Acetylen-dichlorid und Antimon-pentachlorid. Dann leitet man Chlor in das Reaktionsgemisch. Hierbei zersetzt sich die Doppelverbindung in Tetrachlor-äthan und Antimon-pentachlorid, und man kann nun von neuem Acetylen und dann Chlor einleiten usf. Zur Isolierung des Acetylen-tetrachlorids fraktioniert man das Reaktionsgemisch.

Das Tetrachlor-äthan hat als Lösungsmittel und als Ausgangsmaterial für andere halogenhaltige Äthan- und Äthylenkörper (Trichlor-äthylen $CHCl:CCl_2$, Dichlor-äthylen $CHCl:CHCl$, Perchlor-äthylen $CCl_2:CCl_2$, Pentachlor-äthan $CHCl_2—CCl_3$ und Hexachlor-äthan $CCl_3—CCl_3$) eine große praktische Bedeutung.

Über die **Darstellung von Dichlor-äthylen aus Tetrachlor-äthan mittelst Dehalogenierung durch elektrolytisch abgeschiedenes Zink** siehe S. 1125.

### 5. Molybdän-pentachlorid.

Molybdän-pentachlorid scheint nur in der aromatischen Reihe als Chlorüberträger brauchbar zu sein[5]).

### 6. Phosphor-pentachlorid.

Phosphor-pentachlorid erweist sich bei Chlorierungen mit gasförmigem Chlor als brauchbar, wenn Chlor in die Seitenkette von Benzolderivaten eingeführt werden soll[6]). Die katalytische Wirkung dieses Chlorüberträgers ist also ähnlich derjenigen des Jods und des Antimonchlorids (siehe oben und S. 1066 u. 1068).

---

[1]) Vgl. z. B. Auger und Béhal, Bl. [3] 2, 145 (1889); C. 1889, II, 437.

[2]) Hugo Müller, Soc. 15, 41 (1862); C. 1862, 682; siehe auch Beilstein und Kurbachow, A. 182, 102 (1876).

[3]) Vgl. K. Elbs, Z. El. Ch. 16, 305 (1910); Askenasy u. Vogelsohn, Z. El. Ch. 15, 773 (1909). [4]) Konsort. f. elektrochem. Ind. in Nürnberg, D.R.P. 154657; Frdl. 7, 769.

[5]) Page, A. 225, 199 (1884); Aronheim, B. 8, 1400 (1875); Aronheim und Dietrich, B. 8, 1401 (1875); Aronheim, B. 9, 1788 (1876). Bezüglich der Chlorierung des Toluols siehe namentlich: Seelig, A. 237, 129 ff. (1887).

[6]) Vgl. z. B. H. Erdmann, A. 272, 150 (1892); siehe auch Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., 7. Aufl., 1905, S. 33.

## C. Chlorierung mit chlorhaltigen Verbindungen.

Die Chlorierung mit **gebundenem** Chlor beansprucht wegen ihres größeren Anwendungskreises ein weit höheres Interesse als die Chlorierung mit **elementarem** Chlor.

Während es mit diesem, wie bereits erwähnt, im allgemeinen nur möglich ist, Wasserstoff, der direkt an Kohlenstoff gebunden ist, durch das Halogen zu ersetzen oder mehrfache Bindungen durch Anlagerung von Halogen ganz oder teilweise mit Chlor zu sättigen, gelingt es mit chlorhaltigen Verbindungen, außer diesen beiden Operationen auch den *Austausch von Hydroxylgruppen in Alkoholen, Phenolen oder Karbonsäuren oder von Sauerstoff in Ketonen oder Aldehyden gegen Chlor* zu bewirken.

Diese drei verschiedenen Anwendungskreise chlorhaltiger Verbindungen bei der Halogenierung, nämlich erstens zur Addition an ungesättigte Körper (I), sodann zur Substitution von Wasserstoff durch Chlor (II) und endlich zur Substitution von Sauerstoff (IIIa) oder von Hydroxyl (IIIb) durch Chlor werden im folgenden in gesonderten Abschnitten behandelt.

I. $>C=C<$ → $>C\cdot Cl-C\cdot X<$ (X = H, OH, COCl, NO usw.) (S. 1070).

II. $\rightarrow C\cdot H$ → $\rightarrow C\cdot Cl$ (S. 1071).

IIIa. $>C:O$ → $>C:Cl_2$ (S. 1079).

IIIb. $\rightarrow C\cdot OH$ → $\rightarrow C\cdot Cl$ (S. 1077).

### I. Addition von chlorhaltigen Verbindungen an ungesättigte Körper.

(Vgl. 2. Bd. 631, 637, 666 und 669.)

Die Einführung von Halogen in organische ungesättigte Verbindungen mit Hilfe von elementarem Chlor ist bereits S. 1062 beschrieben worden. Von chlorhaltigen Verbindungen gelangen zu ähnlichen Anlagerungsreaktionen hauptsächlich **Salzsäure** und **unterchlorige Säure** zur Anwendung. Im ersteren Fall lagert sich außer dem Chlor noch Wasserstoff, im zweiten Fall noch Hydroxyl an die doppelte Bindung an. Gelegentlich kommt für analoge Additionsvorgänge auch **Phosgen** und ferner **Nitrosylchlorid** in Frage.

#### 1. Salzsäure. (Vgl. 2. Bd. 631 und 666.)

Über die ***Entwicklung gasförmiger Salzsäure*** siehe S. 1077.

Bei der Addition von Salzsäure an die Doppelbindung in ungesättigten Fettsäuren tritt das Halogen stets an das $\beta$-Kohlenstoffatom. So entsteht z. B. aus Akrylsäure und Salzsäure *$\beta$-Chlor-propionsäure*[1]):

$$CH_2:CH\cdot COOH + HCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot COOH$$

Läßt man auf Dichlor-vinyläther (I) trockenen Chlorwasserstoff einwirken,

[1]) Linnemann, A. 163, 96 (1872).

so bildet sich *Trichlor-äthyläther* (II), der beim Erhitzen in *Chlor-acetylchlorid* und *Chloräthyl* zerfällt[1]):

$$\text{I} \quad CHCl:CCl\cdot O\cdot C_2H_5 \quad \rightarrow \quad \text{II} \quad CH_2Cl\cdot CCl_2\cdot O\cdot C_2H_5$$

$$\downarrow$$

$$CH_2Cl\cdot COCl + C_2H_5\cdot Cl$$

Im allgemeinen lagert sich jedoch Salzsäure an Doppelbindungen nur schwer an, schwerer als Brom- und namentlich als Jodwasserstoff (vgl. S. 1095/96 u. 1112).

Ferner vermag sich Chlorwasserstoff an Alkylenoxyde unter Bildung von Chlorhydrinen anzulagern (siehe 2. Bd. 795) und an Chinone unter Bildung von Chlor-hydrochinonen (s. 2. Bd. 939, 943, 990 u. 991).

### 2. Unterchlorige Säure. (Vgl. 2. Bd. 637, 669, 793 und 935.)

Läßt man auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. auf Äthylen[2]), unterchlorige Säure einwirken, so tritt unter Aufhebung der doppelten Bindung Addition ein:

$$\underset{\text{Äthylen}}{CH_2:CH_2} + \underset{\text{Unterchlorige Säure}}{Cl\cdot OH} = \underset{\text{Glykol-chlorhydrin}}{CH_2Cl\cdot CH_2OH}$$

### 3. Phosgen ($COCl_2$).

Phosgen kann sich an eine Doppelbindung in der Weise anlagern, daß ein gechlortes Säurechlorid entsteht, z. B. bildet sich bei der Einwirkung von Phosgen auf Äthylen das *Chlorid der β-Chlor-propionsäure*[3]):

$$CH_2:CH_2 + COCl_2 = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot COCl$$

### 4. Nitrosylchlorid (NOCl) siehe 2. Bd. 639.

## II. Substitution von Wasserstoff durch Chlor mittels chlorhaltiger Verbindungen.

### 1. Phosphor-pentachlorid.

Phosphor-pentachlorid wird hauptsächlich **für den Ersatz von Hydroxylgruppen** durch Chlor angewendet (siehe unter 5. S. 1081), jedoch kann es gelegentlich auch **zum Ersatz von Wasserstoff** durch Chlor dienen, wie es ja auch zu demselben Zweck als Chlorüberträger bei Chlorierungen mit elementarem Chlor benutzt wird (siehe S. 1069). In diesen Fällen wirkt Phosphor-pentachlorid dadurch chlorierend, daß es Chlor abgibt und in Phosphor-trichlorid übergeht.

In der Tat müßten a priori alle oben erwähnten Chlorüberträger in ihrer höchsten Chlorierungsstufe als direkte Chlorierungsmittel anwendbar sein. Denn ihre katalytische Wirkung bei Chlorierungen mit gasförmigem Chlor beruht wohl in erster Linie auf der intermediären Bildung dieser höchst chlorierten Verbindungen, die ihrerseits den locker gebundenen Teil ihres Chlorgehaltes an die organische Substanz abgeben, so daß sie selbst, nicht das elementare Chlor, das eigentliche chlorierende Agens sind.

---

[1]) Konsortium f. elektrochem. Industrie, D.R.P. 222194; Ch. Z. 34, Rep. 275 (1910).
[2]) Carius, A. 126, 197 (1863); Butlerow, A. 144, 40 (1867).
[3]) Lippmann, A. 129, 81 (1864).

Bei der Chlorierung von Benzolhomologen mit Phosphor-pentachlorid tritt das Halogen zunächst in die Seitenkette und erst dann in den Kern, wenn sämtlicher Wasserstoff in den Seitenketten durch Chlor ersetzt ist[1]).

So wird z. B. o- und p-Xylol durch Phosphor-pentachlorid beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 200° in *Pentachlor-* und *Hexachlor-xylole* übergeführt[2]):

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \begin{cases} \rightarrow CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2 \\ \rightarrow CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl_3 \end{cases}$$

Auf analoge Weise können aliphatische Kohlenwasserstoffe chloriert werden. Erhitzt man z. B. Äthylenchlorid (Dichlor-äthan) mit Phosphor-pentachlorid im Einschlußrohr auf 190°, so bildet sich *Trichlor-* und *Tetrachlor-äthan*[3]):

$$CH_2Cl \cdot CH_2Cl \begin{cases} \rightarrow CH_2Cl \cdot CHCl_2 \\ \rightarrow CHCl_2 \cdot CHCl_2 \end{cases}$$

## 2. Antimon-pentachlorid.

Antimon-pentachlorid ($SbCl_5$) wirkt chlorierend, indem es in Antimon-trichlorid ($SbCl_3$) übergeht. Es dient fast ausschließlich zum Austausch von Wasserstoff gegen Chlor.

**Darstellung von 3,4-Dichlor-benzoësäure**[4]). Man erhitzt 1 Teil p-Chlor-benzoësäure mit 7,5 Teilen Antimon-pentachlorid im Rohr einige Stunden auf 200°, befreit den Röhreninhalt durch Zusatz von Salzsäure vom Antimon, nimmt die abgeschiedene Säure in Ammoniak auf und scheidet sie nach dem Abdampfen der Lösung zur Trockene durch erneuten Salzsäurezusatz wieder aus.

In manchen Fällen ist beim Chlorieren mit Antimon-pentachlorid Jod als Überträger von Nutzen[5]), so z. B. bei der erschöpfenden Chlorierung *(Perchlorierung)* von hochmolekularen aliphatischen Verbindungen, wie Palmitinsäure, Wachs u. dgl.[6]).

## 3. Phosgen.

In einigen Fällen wirkt auch Phosgen Wasserstoff gegen Chlor substituierend. Läßt man es z. B. auf Aceton einwirken, so wird nicht der Sauerstoff durch das Halogen ersetzt (vgl. S. 1079), sondern es entsteht *unsymmetrisches Dichlor-aceton*[7]) (Siedepunkt: 120°):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CHCl_2$$

## 4. Sulfurylchlorid.

Sulfurylchlorid ($SO_2Cl_2$) ist namentlich zur Chlorierung reaktionsfähiger („saurer") Methylengruppen ein brauchbares Chlorierungsmittel zum Ersatz von Wasserstoff durch Chlor.

---

[1]) Colson und Gautier, C. r. 101, 1064; C. 1886, 20.
[2]) Colson und Gautier, C. r. 102, 689; C. 1886, 388.
[3]) Colson und Gautier, C. r. 102, 1075; C. 1886, 520.
[4]) Beilstein, A. 179, 283 (1875).
[5]) Vgl. z. B. Gnehm und Bänziger, A. 296, 63 (1897).
[6]) Merz und Weith, B. 16, 2870 (1883); E. Hartmann, B. 24, 1025 (1891).
[7]) Wroblewsky, Z. [2] 4, 565 (1868); vgl. Th. Kempf, Inaug.-Dissert., Leipzig 1870, S. 15.

***Darstellung von Sulfurylchlorid:***

$$I.\quad SO_3 + HCl = SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Cl} \qquad II.\quad 2\,SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Cl} = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$$

*Chlorsulfonsäure* *Sulfurylchlorid*

*I. Man stellt zunächst Chlorsulfonsäure (S. 1051) dar, indem man in geschmolzene rauchende Schwefelsäure von 38—39 % $SO_3$-Gehalt solange trockenes Salzsäuregas (über dessen Darstellung siehe S. 1077) einleitet, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird. Dann destilliert man das gebildete Chlorhydrin ab. Das in der Regel schwach gefärbte Destillat kann durch einmalige Rektifikation, wobei fast die ganze Menge zwischen 149° und 151° übergeht, gereinigt werden. Ausbeute fast theoretisch: 250 g kristallisierte rauchende Schwefelsäure geben ca. 150 g rohes Schwefelsäure-monochlorhydrin (vgl. auch 2. Bd. 1051/1052)*[1].

*II. Man kocht 300 T. Chlorsulfonsäure mit 2 T. Quecksilber oder 3 T. Quecksilbersulfat in einem mit Rückflußkühlung versehenen Kolben 1½—3 Stunden. Die Temperatur des Rückflußkühlers wird auf ca. 70° gehalten, und die durch diesen entweichenden Dämpfe werden in einem absteigenden Kühler verdichtet. Es geht fast die berechnete Menge Sulfurylchlorid über*[2].

**Darstellung von Dichlor-malonsäure**[3] $\left(CCl_2\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}\right)$. Man übergießt 10,4 g fein verriebene und gut getrocknete Malonsäure mit 100 ccm wasserfreiem Äther, versetzt tropfenweise langsam unter Kühlung mit 27,5 g Sulfurylchlorid, bringt dann die noch nicht gelöste Malonsäure durch Schütteln und gelindes Erwärmen in Lösung, treibt die gasförmigen Reaktionsprodukte aus und läßt den Äther verdunsten. Der nicht erstarrende Ätherrückstand, der die Dichlor-malonsäure enthält, wird am besten über den Ester gereinigt.

In ähnlicher Weise lassen sich auch Acetessigester[4]) und Methyl-acetessigester[5]) chlorieren, ferner kann Pyrrol auf dem gleichen Wege in *Monochlor-*, *Dichlor-*, *Trichlor-*, *Tetrachlor-* und *Pentachlor-pyrrol* übergeführt werden[6]):

$$\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\!\!>\!NH \rightarrow \begin{matrix} CH = CCl \\ | \\ CCl = CCl \end{matrix}\!\!>\!NH \rightarrow \begin{matrix} CCl = CCl \\ | \\ CCl = CCl \end{matrix}\!\!>\!NH \rightarrow \begin{matrix} CCl \cdot CCl \\ \| \\ CCl \cdot CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!N$$

Pyrrol — Trichlor-pyrrol — Tetrachlor-pyrrol — Pentachlor-pyrrol

Nach Wohl[7]) chloriert man mit Sulfurylchlorid mit Vorteil unter Druck in einem mit Rückflußkühlung und regulierbarer Abblasevorrichtung versehenen Digestor.

**Darstellung von Monochlor-essigsäure.** Man erhitzt 1 Gew.-T. Eisessig und 2¼ Gew.-T. Sulfurylchlorid in einem mit Rückflußkühlung versehenen Digestor nach Herstellung eines Druckes von 4—5 Atmosphären zwei bis vier Stunden auf 115—120° und läßt die entstehenden Gase durch ein entsprechend belastetes Ventil ab. Die bei gewöhnlicher Temperatur feste Reaktionsmasse stellt nach dem Abpressen reine Monochlor-essigsäure dar.

Läßt man Sulfurylchlorid bei 0° auf eine ätherische Lösung von Hydrochinon einwirken, so bildet sich $\gamma$- (oder o-) *Dichlor-chinon* und ev. *Tetrachlorchinon* (Chloranil)[8]) (siehe 2. Bd. 940 f. u. 999):

---

[1]) Beckurts und Otto, B. 11, 2058 (1878).

[2]) Wohl und Ruff, D.R.P. 129862; C. 1902, I, 837.

[3]) Conrad und Reinbach, B. 35, 1815 (1902).

[4]) Allihn, B. 11, 569 (1878). [5]) Roubleff, A. 259, 254 (1890).

[6]) Mazzara, G. 32, I, 510; C. 1902, II, 522. — Derselbe, G. 32, II, 28; C. 1902, II, 901. — Derselbe, G. 32, II, 313; C. 1903, I, 587. — Mazzara und Borgo, G. 34, I, 253 u. 414; C. 1904, II, 120 u. 452. — Dieselben, G. 35, I, 477; C. 1905, II, 488. — Dieselben, G. 35, II, 19; C. 1905, II, 828.

[7]) A. Wohl, D.R.P. 146796; Winther, Patente d. organ. Chem. 1, 12. — Vgl. auch: Wohl, D.R.P. 160102 u. 162894; Winther, Pat. d. org. Chem. 1, 13.

[8]) Peratoner und Genco, G. 24 [2], 375 (1894); B. 28, R. 72 (1895).

Hydrochinon → γ-Dichlor-chinon → Tetrachlor-chinon

Über die Chlorierung von Mono- und Di-amino-anthrachinonen mit Hilfe von Sulfurylchlorid siehe 2. Bd. 982.

### 5. Unterchlorige Säure und ihre Salze.

Außer durch Anlagerung an Doppelbindungen (siehe S. 1071) wirkt unterchlorige Säure auch durch Substitution von Wasserstoff chlorierend.

So geben isovaleriansaures Natrium und unterchlorige Säure in wäßriger Lösung beim Stehen im Dunkeln *Monochlor-isovaleriansäure*[1]):

$$(CH_3)_2>CH \cdot CH_2 \cdot COONa \longrightarrow (CH_3)_2>CH \cdot CHCl \cdot COOH$$

Natrium-isovalerianat → α-Chlor-isovaleriansäure

Von den Salzen der unterchlorigen Säure hat sich **Chlorkalk** zur Chlorierung von Aminen bewährt[2]).

Die **Arbeitsweise** beim Chlorieren von Acetanilid erhellt aus dem folgenden Beispiel.

**Darstellung von Monochlor-acetanilid**[3]) **(Acet-p-chloranilid):**

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$$

Man löst 5 Teile Acetanilid in 10 Teilen Eisessig und 10 Teilen Alkohol unter Erwärmen, verdünnt die Mischung mit 100 Teilen Wasser, erwärmt sie auf 50° und setzt langsam 100 Teile einer kalten Chlorkalklösung von 10 % Gehalt an $CaO_2Cl_2$ hinzu. Das Chlorderivat scheidet sich aus und wird aus Alkohol oder Essigsäure umkristallisiert.

Ferner dient Chlorkalk zur technischen Darstellung von Chloroform aus Äthylalkohol oder Aceton.

Es entsteht wohl zunächst Acetaldehyd und dann Trichlor-acetaldehyd (Chloral) bez. Monochlor-aceton und dann Trichlor-aceton; die Halogenkörper werden darauf durch den Kalk hydrolytisch gespalten[4]):

$$\underset{\text{Trichlor-aceton}}{CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3} \longrightarrow CCl_3H + COOH \cdot CH_3,$$

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3 \cdot CO \cdot H} \longrightarrow CCl_3H + COOH \cdot H.$$

Reiner Methylalkohol gibt kein Chloroform[5]).

**Darstellung von Chloroform aus Äthylalkohol**[5]**).** Man rührt 430 g Chlorkalk von

---

[1]) Schlebusch, A. 141, 323 (1867).

[2]) Tcherniac, B. 9, 146 (1876) und B. 32, 3582 (1899); Norton und Tcherniac, Bl. [2] 30, 106; Bamberger und Renauld, B. 28, 1683 (1895); Ed. Lippmann und Regensdorfer, B. 30, 2053 (1897).

[3]) Witt, B. 8, 1226 (1875). — Vgl. auch: Bender, B. 19, 2273 (1886); Claus und Stapelberg, A. 274, 286 (1893).

[4]) W. R. Orndorff und H. Issel, Am. 10, 363; B. 21, Ref. 889 (1888); Th. Zincke, B. 26, 501 (Fußnote 1) (1893).

[5]) Belohoubeck, A. 165, 352 (1873); A. Goldberg, J. pr. [2] 24, 115 (1881); vgl. Soubeiran, A. ch. [2] 48, 131 (1831).

23,4 % Gehalt mit 1½ l Wasser an, setzt 100 g Ätzkalk und 100 ccm Alkohol (von 88,5 %) hinzu und destilliert. Zum Destillat fügt man Kalkmilch und Chlorkalzium, hebt das Chloroform ab, schüttelt es wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure und rektifiziert.

Nach Curtman[1]) ist jedoch der Zusatz von Ätzkalk schädlich, da er die Ausbeute an Chloroform vermindert.

Um Aceton in Chloroform überzuführen, arbeitet man in folgender Weise.

**Darstellung von Chloroform aus Aceton[2]).** Man verreibt 275 g Chlorkalk (mit 33,3 % Gehalt an wirksamem Chlor) mit 800 ccm Wasser und gibt allmählich ein Gemisch von 22 g Aceton und 70 ccm Wasser hinzu.

Auch **Kalium- und Natrium-hypochlorit** kann zu Chlorierungen dienen[3]).

**Hypochlorite in statu nascendi**[4]) sind die wirksamen Agenzien bei der elektrolytischen Darstellung von Chloroform nach dem Patente der Chem. Fabrik auf Akt. vorm. E. Schering[5]) (siehe auch unter Darstellung von Jodoform, S. 1114). Hiernach elektrolysiert man eine wäßrige Lösung von Chlorkalium bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd oder Aceton. Diese Methode, die bei der Darstellung von Chloroform meist nur geringe, dagegen bei der analogen Gewinnung von Jodoform (siehe S. 1115) sehr gute Resultate gibt, ist vielfach um- und ausgestaltet worden[6]). Nach Wäser[7]) arbeitet man am besten bei Gegenwart von Bariumhydroxyd und Bariumchlorid in folgender Weise. (Allgemeines über die elektrochemischen Arbeitsmethoden siehe 1. Bd. 317—331.)

**Elektrochemische Darstellung des Chloroforms aus Alkohol[7]).** Anode und Kathode sind Platinbleche. Die Kathode befindet sich in einem Tonzylinder. Kathodenflüssigkeit: 30 ccm Salzsäure (1,19). Anodenflüssigkeit: 80 g kristallisiertes $Ba(OH)_2 + 8H_2O$, in 300 ccm Wasser von 50° gelöst, 1 g $BaCl_2 + 2H_2O$, dazu allmählich 30 ccm Alkohol. Stromstärke: 2 Amp. Badspannung: 8 V. Zugeführte Strommenge: 6,3 Amp.-Stden. Badtemperatur: anfangs 50°; nach einer halben Stunde wird mit dem langsamen Zusatz des Alkohols begonnen und die Temperatur allmählich bis auf 70° gesteigert. Stromdichte: an der Anode ca. 4 Amp. pro 100 qcm und an der Kathode ca. 10 Amp. pro 100 qcm. Die Kathodenlauge muß zeitweise erneuert werden. Am Schluß wird das gebildete Chloroform zusammen mit dem überschüssigen Alkohol abdestilliert. Stromausbeute ca. 35 %.

## 6. Kupferchlorür ($Cu_2Cl_2$).

Über die indirekte Methode, Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, die über den Nitro-, Amino- und Diazo-körper führt (vgl. oben S. 1057), siehe die Kapitel „Nitrogruppe" und „Aminogruppe", ferner „Reduktion" (2. Bd. 209 ff.) und „Diazo-, Azogruppe usw." (2. Bd. 834 ff.), sowie 2. Bd. 976.

---

[1]) Zitiert nach Beilstein, Handb. d. org. Chem., 3. Aufl., 1893, I. Bd., S. 145.

[2]) Liebig, A. 1, 199 (1832); Orndorff und Issel, loc. cit.

[3]) Lassar-Cohn und F. Schultze, B. 38, 3294 (1905); Castoro, G. 28, II, 312; C. 1899, I, 275. — Wedekind & Co. in Uerdingen a. Rh., D.R.P. 152175; Frdl. 7, 167. Vgl. über die Darstellung von Hypochloritlösungen auch Graebe, B. 35, 2753 (1902).

[4]) O. Dony-Hénault, Z. El. Ch. 7, 57 (1900/01).

[5]) D.R.P. 29771; Frdl. I, 576; vgl. auch Th. Kempf, Engl. Pat. 8148 (1884).

[6]) Vgl. z. B. K. Elbs und A. Herz, Z. El. Ch. 4, 113 (1897/98); O. Dony-Hénault. l. c.; J. E. Teeple, Am. Soc. 26, 170; C. 1904, I, 996.

[7]) Wäser, Ch. Z. 34, 141 (1910); hier ist auch die ältere Literatur angegeben.

## 7. Nitrosylchlorid (NOCl) oder Stickoxyd (NO) und Chlor.

(Siehe auch 2. Bd. 910 u. 917, ferner unter „Aminogruppe".)

**Darstellung von Nitrosylchlorid** siehe 2. Bd. 720.

Der Ersatz von Aminogruppen durch Chlor gelingt in der Reihe der **aromatischen** Körper mit Hilfe der Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion meist sehr glatt über die Diazoniumsalze (siehe S. 1075 unter 6).

Der analoge Austausch von Aminogruppen gegen Halogen in der Reihe der **aliphatischen** Verbindungen geschieht unter Anwendung von Nitrosylhalogen (siehe auch unter Nitrosylbromid, S. 1097).

Nach Solonina[1]) entstehen auch bei dieser Reaktion intermediär Diazokörper, die aber leicht zerfallen:

$$\text{I.}\quad R \cdot NH_2 + NOCl = R \cdot N : N \cdot Cl + H_2O$$
$$\text{II.}\quad R \cdot N : N \cdot Cl = R \cdot Cl + N_2$$

Den Gesamtvorgang gibt also folgende Gleichung wieder:

$$R \cdot NH_2 + NOCl = R \cdot Cl + N_2 + H_2O.$$

Bei der **praktischen Ausführung der Reaktion** geht man meist nicht von fertigem Nitrosylhalogen[2]) aus, sondern man bringt gleichzeitig Stickoxyd und Halogen auf das Amin zur Einwirkung, wie es das unten folgende Beispiel zeigt. (Über die *Darstellung von Chlor* siehe 1. Bd. 180 u. 2. Bd. 1060.)

***Darstellung von Stickoxyd (NO)***[3]***).*** *Man beschickt einen Kippschen Apparat mit Kupferblechschnitzeln und Salpetersäure (d = 1,2):*

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

*Nebenprodukte der Reaktion sind etwas Stickoxydul*[4]*) ($N_2O$) und Stickstoff. Man reinigt das Gas von Säuredämpfen, indem man es mit Kalilauge oder auch nur mit Wasser wäscht. Getrocknet wird es ev. mit Chlorkalzium. An Stelle von metallischem Kupfer kann man auch Arsen-trioxyd anwenden.*

**Darstellung von l-Chlor-bernsteinsäure** (II) **aus l-Asparaginsäure** (I) (Aminobernsteinsäure)[5]):

I. $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \longrightarrow$ II. $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(Cl) \cdot COOH$

Man löst 36 g Asparaginsäure in 35 g konzentrierter Salzsäure und 35 ccm Wasser, sättigt die Lösung in der Kälte mit Chlorgas und leitet dann ca. vier Stunden gleichzeitig Chlor und Stickoxyd getrennt in die Flüssigkeit ein. Durch Extrahieren der Masse mit absolutem Äther erhält man 40 g weiße Chlor-bernsteinsäure = ca. 98 % Ausbeute.

Eine **andere Arbeitsweise** besteht darin, daß man salpetrige Säure auf das Amin in konzentriert salzsaurer Lösung einwirken läßt (vgl. 2. Bd. 917). Das wirksame Agens dürfte auch hier Nitrosylchlorid sein:

$$HNO_2 + HCl = NOCl + H_2O$$

**Darstellung von α-Chlor-glutarsäure (II) aus Glutaminsäure (I) (α-Amino-glutarsäure)**[6]**).**

I. $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \longrightarrow$ II. $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(Cl) \cdot COOH$

Man reibt 100 g salzsaure Glutaminsäure mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure an und fügt zu der Flüssigkeit 45 g Natriumnitrit in gesättigter wäßriger Lösung.

---

[1]) Solonina, Ж 30, 431; C. 1898, 887.

[2]) Solonina, l. c. — Vgl. Tilden, Chem. N. 29, 183; C. 1874, 370.

[3]) Siehe im übrigen: Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden, 1. Bd. 265 (1909). [4]) Carius, A. 94, 138 (1885).

[5]) Walden, B. 29, 134 (1896). — Vgl. Tilden und Marshall, Chem. N. 71, 239; C. 1905, II, 30.

[6]) Jochem, H. 31, 124 (1900/1901).

Man überläßt das Gemisch einige Zeit sich selbst, befreit es hierauf mittels eines durchgesaugten kräftigen Luftstroms von den Stickoxyden, äthert es aus und destilliert den Äther im Vakuum ab. Der zurückbleibende gelbe Sirup kristallisiert im evakuierten Exsikkator. Die Kristalle werden auf Ton gepreßt und aus wasserfreiem Äther oder aus Äther-Ligroïn umkristallisiert. Ausbeute: ca. 20 % der salzsauren Glutaminsäure.

Bezüglich der **„Waldenschen Umkehrung"** sei auf die Originalliteratur[1]) verwiesen (siehe auch S. 1127 und unter: Nitrosylbromid, S. 1098).

## III. Substitution von Sauerstoff und von Hydroxylgruppen durch Chlor mittels chlorhaltiger Verbindungen.

Um in Ketonen, Alkoholen, Phenolen oder Karbonsäuren an die Stelle des Sauerstoffs bez. der Hydroxylgruppe Halogen in das Molekül einzuführen, gelangen ausschließlich Chlorverbindungen zur Anwendung, und zwar hauptsächlich solche, die neben dem Halogen ein Element oder eine Atomgruppe enthalten, welche Sauerstoff oder Hydroxyl zu binden vermag. Derartige Elemente und Atomgruppen sind H, P, CO, $SO_2$ usw. Mithin gehören für den in Rede stehenden Zweck zu den brauchbarsten Chlorierungsmitteln: **Salzsäure, Phosgen, Phosphorchloride, Thionylchlorid** usw.

Diese Chlorierungsmittel sind sämtlich Säurechloride, außer der Salzsäure [die man aber als das Säurechlorid des Wassers auffassen kann: $H \cdot OH \rightarrow H \cdot Cl$]; denn Phosgen ist das Säurechlorid der Kohlensäure: $CO(OH)_2 \rightarrow COCl_2$, Phosphor-trichlorid das der Ortho-phosphorigen Säure: $P(OH)_3 \rightarrow PCl_3$, Phosphor-oxychlorid das der Phosphorsäure: $PO(OH)_3 \rightarrow POCl_3$, Phosphor-pentachlorid das der hypothetischen Ortho-phosphorsäure: $P(OH)_5 \rightarrow PCl_5$ und Thionylchlorid das der schwefligen Säure: $SO(OH)_2 \rightarrow SOCl_2$.

Daher hat es nichts Auffälliges, daß auch organische Säurechloride als Chlorierungsmittel fungieren können. Dies trifft zu für Benzolsulfochlorid und seine Homologen.

Im folgenden werden diese Säurechloride in der angegebenen Reihenfolge bezüglich ihrer Anwendung als Chlorierungsmittel besprochen.

### 1. Salzsäure (auch bei Gegenwart wasserbindender Stoffe).

***Entwicklung von gasförmiger Salzsäure***[2]). *Man läßt zu rauchender Salzsäure, die sich in einer gewöhnlichen dickwandigen Flasche (am besten eine zweihalsige) befindet, aus einem Hahntrichter konzentrierte Schwefelsäure hinzutropfen, wäscht den sogleich unter schwacher Wärmeentwicklung entweichenden Salzsäurestrom zunächst in einer mit Sicherheitsrohr versehenen Waschflasche mit Wasser und trocknet ihn ev. mit konzentrierter Schwefelsänre und dann mit Phosphorpentoxyd. Wenn die Flüssigkeit in der Flasche das spezifische Gewicht 1,566 erreicht hat, hört die Gasentwicklung auf. 0,32 % HCl hält die Flüssigkeit zurück.*

---

[1]) Walden, B. 28, 2766 (1895); Derselbe, B. 29, 133 (1896); Walden und Lutz, B. 30, 2795 (1897); Walden, B. 30, 3146 (1897); Derselbe, B. 32, 1833 (1899); Derselbe, B. 32, 1855 (1899); Emil Fischer, B. 39, 2895 (1906); Derselbe, B. 40, 489 (1907); Emil Fischer und Raske, B. 40, 1051 (1907); Emil Fischer und Scheibler, B. 41, 889 (1908); Dieselben, B. 41, 2891 (1908); Dieselben, B. 42, 1219 (1909); Emil Fischer, Scheibler und Groh, B. 43, 2020 (1910).

[2]) P. W. Hofmann, B. 1, 272 (1868).

*An Stelle der konzentrierten Salzsäure kann man auch Chlornatrium anwenden, das mit roher Salzsäure durchfeuchtet ist und die Entwicklungsflasche zu höchstens einem Drittel füllt*[1]).

Die Einwirkung von Salzsäure auf Alkohole führt zu Halogenalkylen, d. h. zu den Estern der Salzsäure (vgl. darüber 2. Bd. 491 u. 568 ff.). Da bei der Reaktion Wasser entsteht, das den Prozeß in die umgekehrte Richtung zu drängen sucht (Verseifung; vgl. S. 1126/27), so wird die Reaktion zwischen Alkoholen und Salzsäure durch wasserbindende Mittel erleichtert. Als solche kommen hauptsächlich **Chlorzink** oder **wasserfreies Natriumsulfat** in Betracht.

**Darstellung von Chloräthyl**[2]) $C_2H_5 \cdot OH \xrightarrow{+HCl} C_2H_5 \cdot Cl$. Man leitet in das siedende Gemisch von 1 Teil geschmolzenem Chlorzink und 2 Teilen 95 %igem Alkohol unter Rückflußkühlung Salzsäuregas ein und wäscht das entweichende Chloräthyl durch Wasser und konzentrierte Schwefelsäure. Ausbeute nahezu quantitativ.

Die Anwendung von Chlorzink bei dem Ersatz von alkoholischem Hydroxyl durch Chlor kann jedoch eine intramolekulare Wasserabspaltung in dem angewandten Alkohol herbeiführen[3]). Das so entstandene Olefin lagert dann Chlorwasserstoff an (vgl. S. 1070), so daß sich neben primärem auch sekundäres Chlorid bildet, z. B.:

$$\underset{\text{primärer Heptylalkohol}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH} \rightarrow [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2]$$
$$\rightarrow \underset{\text{sekundäres Heptylchlorid}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3}$$

Aus diesem Grunde ist in manchen Fällen entwässertes Glaubersalz als wasserbindendes Mittel vorzuziehen.

**Darstellung von Methyl-styryl-chlorid (II) aus Methyl-styryl-karbinol (I)**[4]):

$$\text{I } C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot CH_3 \rightarrow \text{II } C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHCl \cdot CH_3.$$

Man leitet in eine ätherische Lösung von Methyl-styryl-karbinol, die mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat versetzt ist, bei 0° trocknes Salzsäuregas ein und trennt das sich als Öl ausscheidende Chlorid von dem übrigen Reaktionsgemisch.

In diesem Beispiel tritt also ein Austausch der alkoholischen Hydroxylgruppe gegen Halogen ein, ohne daß die Doppelbindung angegriffen wird.

In manchen Fällen genügt es schon, in den betreffenden Alkohol gasförmige Salzsäure einzuleiten, um zu dem Chlorkörper zu gelangen, so z. B. bei der Darstellung von *Benzylchlorid* aus Benzylalkohol[5]) (I) und von *tertiärem Butylchlorid* aus tertiärem Butylalkohol[6]) (Trimethylkarbinol) (II):

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CH_2OH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2Cl$$
$$\text{II. } (CH_3)_3 \cdot C \cdot OH \rightarrow (CH_3)_3 \cdot C \cdot Cl$$

Oft muß man auch höhere Temperaturen bei diesen Reaktionen anwenden und entweder im geschlossenen Rohr[7]) oder im offenen Gefäß unter Anwendung eines Rückflußkühlers[8]) arbeiten.

---

[1]) Siehe z. B.: F. W. Henle, Anleitung für das organisch-präparative Praktikum, (1909), S. 44, Fußnote 1, u. S. 115.

[2]) Groves, B. 7, 741 (1874) und A. 174, 372 (1874); F. Krüger, J. pr. [2] 14, 195 (1876).

[3]) Schorlemmer, B. 7, 1792 (1874). [4]) Klages, B. 35, 2650 (1902).

[5]) Cannizzaro, A. 88, 130 (1853). [6]) Schramm, B. 9, 619 (1888).

[7]) Malbot, Bl. [3] 1, 603 (1889); Beckurts und Otto, B. 18, 226 (1885).

[8]) Vgl. z. B. A. Ladenburg, B. 16, 1407 (1883).

### 2. Phosgen ($COCl_2$).

Phosgen kann dazu dienen, den Sauerstoff im Benzaldehyd durch Chlor zu ersetzen. Man erhitzt zu diesem Zweck den Aldehyd mit flüssigem Phosgen auf 120—130° im Einschlußrohr[1]):

$$C_6H_5 \cdot CHO + COCl_2 = \underset{\text{Benzalchlorid}}{C_6H_5 \cdot CHCl_2} + CO_2$$

In ähnlicher Weise läßt sich *Acetylchlorid* aus Essigsäure gewinnen[2]) (vgl. über die Darstellung von Acetylchlorid auch 2. Bd. 578):

$$CH_3 \cdot COOH + COCl_2 = CH_3 \cdot COCl + CO_2 + HCl.$$

Der Vorzug der Methode vor der analogen Anwendung von Phosphorchloriden (siehe unten) besteht darin, daß neben dem Chlorkörper nur gasförmige Reaktionsprodukte auftreten.

(In seltenen Fällen wird in Karbonylkörpern mittels Phosgens auch Wasserstoff durch Chlor ersetzt, siehe oben S. 1072).

### 3. Phosphor-trichlorid (vgl. 2. Bd. 578).

1. Phosphor-trichlorid findet seine Hauptanwendung zum Ersatz von Hydroxyl in Karboxylgruppen durch Chlor, also zur **Darstellung von Säurechloriden aus Karbonsäuren.** Zu diesem Zweck ist es besonders bei den niederen Fettsäuren dem sonst meist angewandten Phosphor-pentachlorid (siehe den S. 1081 folgenden Abschnitt 5) vorzuziehen[3]).

Besondere Vorteile gewährt die Anwendung des Phosphor-trichlorids bei der Darstellung von Säurechloriden, wenn es sich darum handelt, Säureamide aus Karbonsäuren über die Säurechloride darzustellen, ohne daß man diese letzteren erst isolieren will[4]).

2. Ferner kann Phosphor-trichlorid zum Ersatz von phenolischem Hydroxyl durch Chlor dienen: es führt β-Naphtol-natrium in *β-Chlornaphtalin* über[5]).

Über die Reaktion von Phosphor-trichlorid mit primären, sekundären und tertiären Alkoholen, siehe 2. Bd. 578.

### 4. Phosphor-oxychlorid (vgl. 2. Bd. 578).

1. Phosphor-oxychlorid kann, wie Phosphor-tri- und Phosphorpentachlorid, ebenfalls zum Ersatz der Hydroxylgruppe in Karbonsäuren durch Chlor dienen. Jedoch reagiert es nicht mit den freien Säuren, sondern nur mit deren Salzen[6]).

Wie bei der Chlorierung mit Phosphor-trichlorid bilden sich auch bei der Verwendung von Phosphor-oxychlorid keine flüchtigen anorganischen Reaktionsprodukte, so daß man eventuell das gebildete Säurechlorid ohne weiteres aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren kann.

---

[1]) Th. Kempf, J. pr. [2] 1, 412 (1870).

[2]) Th. Kempf, l. c.; vgl. aber auch Chem. Fabrik vorm. Hofmann & Schoefensack, D.R.P. 29669; Friedländer, 1, 574.

[3]) Gerhardt, A. 87, 63 (1853). [4]) Aschan, B. 31, 2344 (1898).

[5]) Darzens und Berger, C. r. 148, 787 (1909); C. 1909, I, 1567.

[6]) Geuther, A. 123, 113 (1862); siehe auch z. B. Rügheimer und R. Hoffmann, B. 17, 739 (1884).

2. Außerdem vermag Phosphor-oxychlorid alkoholisches Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen. Infolgedessen kann man mit seiner Hilfe in Oxysäuren das alkoholische Hydroxyl gegen Chlor austauschen, ohne daß die Karboxylgruppe angegriffen wird. Hierin liegt ein wesentlicher Vorzug des Oxychlorids des Phosphors vor dessen Tri- und Pentachlorid.

**Darstellung von Diphenyl-chlor-essigsäure (II) aus Benzilsäure (I)[1])**

$$\text{I}\quad (C_6H_5)_2C\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow \text{II}\quad (C_6H_5)_2C\begin{matrix}Cl\\COOH\end{matrix}$$

Man erwärmt 20 g käufliche Benzilsäure mit 20 ccm Phosphor-oxychlorid so lange gelinde, bis die Säure in Lösung gegangen ist und das Gemisch sich rot zu färben beginnt. Dann trägt man die beim Erkalten zu einem dicken Brei erstarrte Mischung in ungefähr 1 l kaltes Wasser ein und läßt damit so lange (1—1½ Stunden) unter zeitweisem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die ausgeschiedene rohe Diphenyl-chlor-essigsäure ganz fest geworden ist. Man saugt diese ab, trocknet sie und kristallisiert sie aus Benzol-Ligroïn um. Ausbeute an umkristallisierter Säure: 14 g.

3. Vielfache Anwendung als Chlorierungsmittel hat Phosphor-oxychlorid ferner zum Ersatz von Sauerstoff durch Chlor in ringförmigen Ketonen, die neben der Karbonylgruppe die Imidgruppe enthalten, gefunden. Diese Reaktionen verlaufen unter gleichzeitiger Abspaltung des Imidwasserstoffs und Entstehung einer doppelten Bindung[2]):

$$—CO \cdot NH— \quad \rightarrow \quad —CCl : N—$$

Besonders wertvoll erweist sich Phosphor-oxychlorid zu derartigen Reaktionen in der Puringruppe. Harnsäure (I) läßt sich z. B. mittels Phosphor-oxychlorids leicht chlorieren, wenn man dieses auf harnsaures Natrium einwirken läßt. Es bildet sich hierbei *2,6-Dichlor-oxy-purin*[3]) (II):

$$\text{I}\ \begin{matrix}NH — CO & \\ | \quad\quad | & \\ CO \quad\ C — NH & \!\!\!\!\!\!\!\!\searrow \\ | \quad\quad \| & CO \\ NH — C — NH & \!\!\!\!\!\!\!\!\nearrow\end{matrix} \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix}N = C \cdot Cl & \\ | \quad\quad | & \\ Cl \cdot C \quad\ C — NH & \!\!\!\!\!\!\!\!\searrow \\ \| \quad\quad \| & CO \\ N — C — NH & \!\!\!\!\!\!\!\!\nearrow\end{matrix}$$

Harnsäure (2,6,8-Trioxy-purin) — 8-Oxy-2,6-dichlor-purin

Ein drittes Chloratom läßt sich in dieses Dichlorprodukt nur schwierig einführen. Es gelingt dies nur mit einem großen Überschuß an Phosphor-oxychlorid und bei häufigem Schütteln des Reaktionsgemisches, sowie sorgfältiger Regulierung der erforderlichen Temperatur[4]).

Auch die im Imidazolkern methylierten Harnsäuren werden durch Phosphor-oxychlorid leicht chloriert[5]).

Die im Alloxonkern alkylierten Harnsäuren liefern bei der Behandlung mit Phosphor-oxychlorid Chlor-purine, in denen auch das in Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom durch das Halogen ersetzt ist[6]), z. B.:

---

[1]) Bistrzycki und Herbst, B. 36, 145 (1903).

[2]) Vgl. z. B. Gabriel, B. 19, 1655 (1886); Ruhemann, B. 24, 3975 (1891); Gabriel und Neumann, B. 26, 525 (1893); Angerstein, B. 34, 3956 (1901).

[3]) Emil Fischer und Ach, B. 30, 2208 (1897).

[4]) Emil Fischer, B. 30, 2220 (1897).

[5]) Emil Fischer, B. 32, 267 (1899); derselbe, B. 31, 2568 (1898).

[6]) Emil Fischer und Ach, B. 31, 1980 (1898); Emil Fischer und Clemm, B. 31, 2622 (1898).

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot N - CO \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad CO \quad C - N\langle^{CH_3}_{\;} \\ \quad | \qquad\quad \| \qquad\quad \rangle CO \\ HN - C - NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3\cdot N - CO \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad CO \quad C - N\langle^{CH_3}_{\;} \\ \quad | \qquad\quad \| \qquad\quad \rangle C\cdot Cl \\ HN - C - N \end{array}$$

1,7-Dimethyl-2,6,8-trioxy-purin — 1,7-Dimethyl-2,6-dioxy-8-chlor-purin

In den Xanthinen (2,6-Dioxy-purinen) ist der Austausch von Sauerstoff gegen Chlor schwieriger auszuführen[1]).

### 5. Phosphor-pentachlorid. (Vgl. 2. Bd. 493, 577 usw.)

Phosphor-pentachlorid wird in der präparativen Chemie bei weitem am häufigsten als Chlorierungsmittel angewendet.

Sein Gebrauch als Katalysator beim Arbeiten mit elementarem Chlor ist bereits S. 1069 behandelt, ebenso seine Anwendung zum Ersatz von Wasserstoff durch Chlor (S. 1071).

Seine Hauptanwendung findet Phosphor-pentachlorid zum Austausch von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gruppen gegen Chlor, namentlich **zum Ersatz von Hydroxyl in Karbonsäuren, Sulfosäuren und Alkoholen und von Sauerstoff in Ketonen, Aldehyden, Säurezyaniden, Säureamiden usw.**

Bezüglich aller Einzelheiten sei auf die einschlägigen Abteilungen in diesem Handbuch verwiesen. Jedoch möge hier über die Gewinnung von Säurechloriden aus Karbonsäuren mittels Phosphor-pentachlorids folgendes nachgetragen werden.

Bei der **Darstellung von Aminosäurechloriden** aus Aminosäuren und Phosphor-pentachlorid (vgl. 2. Bd. 913—914) leistet nach Emil Fischer Acetylchlorid als Lösungsmittel ausgezeichnete Dienste[2]). Man erhält beim Schütteln der freien Aminosäuren mit Fünffachchlorphosphor und Acetylchlorid kristallinische Produkte, die als Hydrochlorate der Aminosäurechloride von der allgemeinen Formel: $R\cdot \underset{NH_3Cl}{\underset{|}{CH}}\cdot COCl$ zu betrachten sind. Um diese salzsauren Aminosäurechloride zu isolieren, ist es nur nötig, sie abzufiltrieren und sie dann mit Acetylchlorid und Petroläther zu waschen. Da hierbei jede Feuchtigkeit auszuschließen ist, besorgt man das Filtrieren und Auswaschen am besten in dem umstehend abgebildeten Apparat (Abb. 25).

Beschreibung des Apparates[3]). *a* ist der Stöpselzylinder, in welchem die Reaktion vorgenommen wird, und *b* der Tonzylinder, in den mittels eines Gummistopfens das Rohr *c*, das fast bis zum Boden reicht, eingesetzt ist. Die Flasche *a* ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den einerseits das Rohr *c*, und andererseits das Rohr *d* hindurchgehen. *d* verzweigt sich in *e* und *f*, die beide mit Glashähnen versehen sind; *f* dient dazu, die Waschflüssigkeit aus der Flasche *g* zu entnehmen, *e* führt zu dem mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Turm *h* und der mit Schwefelsäure gefüllten Flasche *i*, die dazu dienen, einen trockenen Luftstrom in *a* hineinzuleiten. Das Rohr *c* steht durch den Gummischlauch *k* mit der Saugflasche *l* in Verbindung. Wird bei *l* evakuiert, so geht die in der Flasche *a* enthaltene Flüssigkeit durch die Tonzelle und das Rohr *c* dorthin. Gleichzeitig läßt man durch *e* einen langsamen, getrockneten Luftstrom in das Gefäß eintreten. Der größte Teil des Niederschlags setzt sich fest an die Tonzelle an. Um zu waschen, schließt man den Hahn bei *e* und öffnet bei *f*, worauf die Waschflüssigkeit aus der Flasche *g*

---

[1]) Vgl. Emil Fischer, B. 30, 2400 (1897).
[2]) Emil Fischer, B. 38, 606 (1905). [3]) Emil Fischer, B. 38, 616 (1905).

Abbildung 25. Apparat zum Abfiltrieren und Auswaschen von Aminosäurechloriden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit nach Emil Fischer.

nach *a* übertritt. Die Flasche *g* enthält frisches Acetylchlorid, sie wird später durch eine andere mit Petroläther, der über Phosphorsäureanhydrid getrocknet ist, ersetzt. Damit das Übersteigen der Waschflüssigkeit erleichtert wird, ist es ratsam, die Flasche *a*, in der bei der hohen Tension der verwendeten Flüssigkeit nur sehr geringer Minderdruck herrscht, durch Einstellen in eine Kältemischung oder durch Aufspritzen von Äther momentan abzukühlen. Noch bequemer wird die Operation, wenn in der Flasche *a* ein drittes, (in der Zeichnung fehlendes) Rohr mit Hahn einmündet, das direkt mit der Saugpumpe verbunden werden kann. Einmaliges Waschen mit soviel Acetylchlorid, daß die Flasche *a* bis zur Höhe des Niederschlages damit gefüllt ist, und zweimaliges Waschen mit der gleichen Menge Petroläther genügen, um ein analysenreines Präparat zu gewinnen. Zum Schluß wird scharf abgesogen unter gleichzeitigem Zutritt des getrockneten Luftstromes, dann der Niederschlag möglichst rasch in einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Vakuumexsikkator übergeführt und hier etwa eine Stunde zur Entfernung der letzten Reste des Petroläthers getrocknet.

**Darstellung von salzsaurem α-Amino-butyrylchlorid**[1]**:**

$$\underset{\alpha\text{-Amino-buttersäure}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH} \longrightarrow \underset{\text{Salzsaures } \alpha\text{-Amino-butyrylchlorid}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_3Cl) \cdot COCl}$$

Man übergießt 1 g sorgfältig gepulverte und völlig getrocknete α-Aminobuttersäure mit 20 ccm frischem Acetylchlorid in einer mit Glasstöpsel gut verschließbaren Flasche, kühlt ab, gibt dann 2,2 g frisches und rasch zerkleinertes Phosphor-pentachlorid hinzu und schüttelt drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine. Das ausgeschiedene, hübsch kristallisierte Produkt filtriert und wäscht man in dem oben beschriebenen Apparat. Ausbeute: 1 g salzsaures α-Amino-butyrylchlorid.

Außer Acetylchlorid haben u. a. auch Chloroform, Phosphoroxychlorid, Benzol[2]) und Petroläther[3]) als Lösungsmittel beim Ersatz von Hydroxylgruppen durch Chlor mit Hilfe von Phosphor-pentachlorid Verwendung gefunden.

Chloroform hat vor dem Acetylchlorid den Vorzug, die Schleimhäute nicht anzugreifen und daher ein bequemeres Arbeiten zu gestatten. Es diente z. B. bei der Darstellung von *o-Nitrobenzylchlorid* (II) aus Nitrobenzylalkohol (I)[4]) als Lösungsmittel:

$$\text{I.}\ C_6H_4\begin{cases} CH_2 \cdot OH & (1) \\ NO_2 & (2) \end{cases} \longrightarrow \text{II.}\ C_6H_4\begin{cases} CH_2 \cdot Cl & (1) \\ NO_2 & (2) \end{cases}$$

ferner bei der Chlorierung der *China-alkaloide*[5]).

[1]) Emil Fischer, B. 38, 619 (1905).

[2]) Siehe z. B.: A. Baeyer, B. 12, 456 (1879); E. Baumann und S. Fränkel, H. 20, 221 (1895). [3]) Wallach, A. 263, 148 (1891); Berkenheim, B. 25, 686 (1892).

[4]) Geigy und W. Königs, B. 18, 2402 (1885).

[5]) Comstock und W. Königs, B. 25, 1545 (1892); W. Königs, J. pr. [2] 61, 15 (1900); Skraup und Zwerger, M. 21, 542 (1900).

Phosphor-oxychlorid unterstützt häufig die Wirkung des Phosphor-pentachlorids, da es ja selbst zu chlorieren vermag. Es kann in Gemeinschaft mit Phosphor-pentachlorid u. a. zur Überführung von o-Nitro-zimtsäure (I) in das entsprechende Säurechlorid (II) dienen [1]:

$$\text{I. } C_6H_4\begin{cases} CH:CH\cdot COOH \ (1) \\ NO_2 \ (2) \end{cases} \longrightarrow \text{II. } C_6H_4\begin{cases} CH:CH\cdot COCl \ (1) \\ NO_2 \ (2), \end{cases}$$

ferner zur Gewinnung von *2,4,6-Trinitro-benzoësäurechlorid* (II) aus der sym. Trinitro-benzoësäure (I) [2]:

$$\text{I. } C_6H_2(NO_2)_3\cdot COOH \longrightarrow \text{II. } C_6H_2(NO_2)_3\cdot COCl$$

und zu Halogenierungen in der Reihe der *Purinkörper* [3].

Eine wichtige Anwendung findet Phosphor-pentachlorid ferner bei der **Beckmannschen Umlagerung** [4]) von Ketoximen (vgl. 2. Bd. 445). Behandelt man z. B. das Oxim des Diphenyl-ketons (Benzophenons) (I) mit Phosphor-pentachlorid, so bildet sich nicht Benzophenon-chlorimid (II), sondern *Benzanilid-imidchlorid* (III); dieses geht mit Wasser in *Benzanilid* (IV) über, das durch hydrolytische Spaltung in *Benzoësäure* und *Anilin* (V) zerfällt:

$$\underset{\text{I}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:N\cdot OH} \longrightarrow \left[\underset{\text{II}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:N\cdot Cl}\right] \longrightarrow \underset{\text{III}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>C:N\cdot C_6H_5} \longrightarrow$$

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix}\!\!>C:N\cdot C_6H_5\right] \longrightarrow \underset{\text{IV}}{C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5} \longrightarrow \underbrace{C_6H_5\cdot COOH + NH_2\cdot C_6H_5}_{\text{V}}$$

Das Typische der Reaktion besteht darin, daß Hydroxylgruppe und Kohlenwasserstoffrest ihren Platz vertauschen.

**Man arbeitet gewöhnlich mit Phosphor-pentachlorid** zum Zwecke der Beckmannschen Umlagerung **in ätherischer Lösung** [5]) oder wendet als Verdünnungsmittel Phosphor-oxychlorid [6]) an.

Nach Hantzsch [7]) wird die stark verdünnte, absolut ätherische Lösung des betreffenden Oxims mit dem Phosphor-pentachlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt, bis schließlich ein erheblicher Überschuß davon am Boden bleibt. Die abgegossene Flüssigkeit wird dann meist, zur Zersetzung des primär gebildeten Imidchlorids, mit Wasser durchgeschüttelt und hinterläßt beim Verdampfen das Säure-anilid. Dieses kann durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 160° hydrolytisch gespalten werden, zerfällt aber oft schon im Entstehungszustande mit Wasser oder beim Kochen mit Alkalilauge [8]).

Über die Beckmannsche Umlagerung siehe ferner 2. Bd. 445.

---

[1]) Emil Fischer und Kuzel, B. 16, 34 (1883); Pschorr, B. 31, 1295 (1898).

[2]) Viktor Meyer, B. 27, 3154 (1894).

[3]) Siehe z. B.: Emil Fischer, A. 215, 253 (1882); B. 17, 330 (1884); B. 28, 2486 u. 2494 (1895); Emil Fischer und Ach, B. 28, 3135 (1895); Emil Fischer, B. 30, 3010 (1897); Emil Fischer und Ach, B. 31, 1980 (1898); Emil Fischer, B. 32, 267 u. 270 (1899).

[4]) E. Beckmann, B. 19, 989 (1886).

[5]) Beckmann und Günther, A. 252, 49 (1889); Beckmann und Köster, A. 274, 7, 21, 25 (1893).

[6]) Beckmann, B. 19, 989 (1886); Beckmann u. Günther, A. 252, 57 u. 58 (1889).

[7]) Hantzsch, B. 24, 53 (1891).

[8]) Hantzsch, B. 24, 4019 (1891).

### 6. Thionylchlorid ($SO:Cl_2$). (Vgl. 2. Bd. 493 und 578.)

Thionylchlorid kann ebenfalls dazu dienen, die Hydroxylgruppe in Alkoholen oder Karbonsäuren durch Chlor zu ersetzen. Es hat vor den Phosphorchloriden den Vorzug, daß sich nur gasförmige Reaktionsprodukte bilden:

$$SOCl_2 + R \cdot COOH = SO_2 + HCl + R \cdot COCl$$

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist infolgedessen meist recht einfach.

Im übrigen sei auf 2. Bd. 578 und den Abschnitt „Aminogruppe" in diesem Handbuche verwiesen.

### 7. Benzol-sulfochlorid (und Homologe).

Aromatische Sulfonsäurechloride reagieren mit den trockenen Salzen von Karbonsäuren unter Bildung von sulfonsaurem Natrium und dem Chlorid der angewandten organischen Säure[1]):

$$C_6H_5 \cdot SO_2Cl + CH_3 \cdot COONa = C_6H_5 \cdot SO_3Na + CH_3 \cdot COCl$$

Nach diesem Verfahren lassen sich auch die Säurechloride von Phenolkarbonsäuren herstellen, ohne daß das phenolische Hydroxyl in Mitleidenschaft gezogen wird.

**Darstellung von Salizylsäurechlorid[1]):**

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot COONa + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl = OH \cdot C_6H_4 \cdot COCl + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na.$$

Man kocht 160 Teile salizylsaures Natrium und 190 Teile p-Toluol-sulfochlorid in Benzollösung so lange am Rückflußkühler, bis das Toluol-sulfochlorid verschwunden ist. Dann preßt man die Masse ab und konzentriert die Benzollösung. Von den sich zuerst in geringer Menge abscheidenden Nebenprodukten (Salizylid, Salizylsäure-toluol-sulfosäureester) preßt man ab und destilliert aus dem Filtrat das Benzol ab.

---

# III. Bromieren.

## Vorbemerkung.

Für die Bromierung organischer Verbindungen kommen ganz analoge Methoden zur Anwendung wie für die Chlorierung. Einige kleine Unterschiede in der Arbeitsweise beruhen hauptsächlich auf dem chemisch trägeren Charakter des Broms.

Die **Einteilung des Stoffes** ist die gleiche wie in dem Abschnitt Chlorieren:

A. Zunächst wird die Bromierung mit elementarem Brom ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren behandelt (S. 1085),

B. sodann die gleiche Methode, aber bei Anwesenheit von Katalysatoren (S. 1094), und endlich

C. die Bromierung mit bromhaltigen Verbindungen (S. 1095).

---

[1]) Chem. Fbk. v. Heyden, D.R.P. 123052; Frdl. 6, 35 u. 36.

## A. Bromierung mit elementarem Brom ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren.

**Bromierungen mit freiem Brom verlaufen entweder in der Weise, daß sich das Halogen an ungesättigte Verbindungen addiert, oder daß es Wasserstoff oder Jod substituiert.**

Man kann das elementare Brom entweder in flüssiger, unverdünnter Form anwenden (S. 1085) oder in indifferenten Flüssigkeiten gelöst (S. 1089), ferner in statu nascendi (S. 1091) oder in dampfförmigem — unverdünntem oder verdünntem — Zustande (S. 1093) und endlich unter Druck (S. 1094).

### I. Bromierung mit flüssigem, unverdünntem Brom.

*Um* das käufliche, gewöhnlich etwas feuchte *Brom zu trocknen*, kann man es mit konzentrierter Schwefelsäure schütteln oder es mit Kalziumbromid, geglühtem Bariumoxyd oder Phosphorpentoxyd behandeln.

Um nach der Bromierung *überschüssiges Brom aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen,* wendet man dieselben Methoden an wie beim Chlorieren (siehe S. 1061).

Ebenso empfiehlt es sich, zum Schutz der Korken, Schläuche usw., die mit Brom oder dessen Dämpfen in Berührung kommen, die gleichen Vorkehrungen zu treffen wie beim Arbeiten mit Chlor (S. 1061). Gute Dichtung der Apparatur und Ausführung aller Operationen mit Brom unter einem gutziehenden Abzug ist ebenfalls wie für Chlor so auch für Brom eine Notwendigkeit, da dessen Tension schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr groß und bei 63° (Siedepunkt) gleich dem Druck einer Atmosphäre ist. Wegen dieser großen Flüchtigkeit des Broms empfiehlt es sich auch häufig, bei Bromierungen von vornherein einen kleinen Überschuß abzuwägen bez. abzumessen, um die unvermeidlichen Verluste infolge Verflüchtigung zu kompensieren.

Oft mag es weniger lästig sein, das Brom abzumessen, statt es abzuwägen, zumal so die Wage geschont wird. Das spezifische Gewicht des Broms beträgt 3,1.

Wie elementares Chlor, so wirkt auch elementares Brom bei der Halogenierung organischer Substanzen entweder substituierend oder sich anlagernd. (Über Brom als oxydierendes Mittel siehe das Register, 2. Bd. 129.)

#### 1. Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen.

(Vgl. auch 2. Bd. 628ff.)

Um ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe zu bromieren, genügt es oft, sie durch das in einer Waschflasche befindliche flüssige Brom hindurchzuleiten, bis dieses völlig entfärbt ist.

**Darstellung von Äthylenbromid (1,2-Dibrom-äthan[1]).** Man entwickelt (in dem Kolben *a* [Abb. 26]) aus Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure Äthylen (siehe dieses

[1]) Vgl. Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl., (1908) S. 29. Siehe auch L. Gattermann, Praxis d. organ. Chemikers, 9. Aufl., (1909) S. 166.

Handbuch, 2. Bd. 619), wäscht das entweichende Gas zuerst mit Wasser (Waschflasche *b*), dann mit verdünnter Natronlauge (Waschflasche *c*) und leitet es endlich in eine dritte Waschflasche (*d*), die 100 g Brom enthält und durch Eis gekühlt wird. Ist das Brom völlig entfärbt, so wäscht man die Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Natronlauge, hebt das Öl ab, trocknet es mit Chlorkalzium, filtriert von diesem ab und fraktioniert.

Bei der Bromierung ungesättigter Fettsäuren verfährt man meist so, daß man die betreffende Säure in einem organischen Lösungsmittel (Essigäther, Äther, Eisessig oder dgl.) löst

Abbildung 26. Apparat zur Darstellung von Äthylenbromid.

Abbildung 27. Apparat zur Bromierung ungesättigter Fettsäuren.

und dann zu der Lösung sehr langsam und unter dauerndem Schütteln Brom hinzutropfen läßt. Zur Ausführung derartiger Reaktionen empfiehlt es sich, den beistehend abgebildeten Apparat (Abb. 27) anzuwenden.

**Beschreibung des Apparates**[1]. Als Rührer dient ein Glasrohr *R*, durch das man gleichzeitig das Brom einführt. Unten ist der Rührer löffelförmig gestaltet: Man bläst an das Rohrende eine längliche Kugel an, die dann der ganzen Länge nach aufgeblasen wird. Das Rohr selbst biegt man oberhalb des Löffels ein klein wenig um, und zwar parallel zur Löffelkante. Als Führung für den Rührer dient die Messinghülse *M*, die im Kork *K* befestigt ist. Dieser Kork, sowie der Kolben werden durch Klemmen gehalten. Als Schnurrolle dient ein größerer Kork *S*, der an der Peripherie eine keilförmige Vertiefung für die Treibschnur hat. Das Brom läßt man am besten aus einem kapillar ausgezogenen Glasröhrchen, das man in das obere Ende des hohlen Rührers einhängt, zutropfen.

**Bestimmung ungesättigter Fettsäuren in Fettsäuregemischen**[2]. Man wägt in einem Stehkolben von 75 ccm Inhalt ca. 1 g der Fettsäuren genau ab, löst sie in 20 ccm einer Mischung von 1 Teil Eisessig und 5 Teilen trockenem Äther und kühlt den schiefstehenden Kolben mit Eiswasser. Dann läßt man mit Hilfe des oben beschriebenen Apparates 0,5 ccm Brom in ca. 4 Minuten zutropfen, nimmt den Kolben nach einigen Minuten aus dem Eiswasser heraus, läßt ihn wenigstens 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtriert hierauf in einer gewogenen Asbestfiltrierröhre die gebildeten Fettsäurebromide ab. Die Filtrierröhre trocknet man bei 100° und wägt dann.

Über den Verlauf der Brom-Addition an konjugierte Äthylenbindungen siehe z. B.: Straus[3]), über die Wärmeentwicklung bei Bromanlagerungen siehe Longuinine[4]).

---

[1]) Bull und Saether, Ch. Z. 34, 649 (1910).
[2]) Bull und Johannesen, Ch. Z. 33, 73 (1909).
[3]) F. Straus, B. 42, 2866 (1909). [4]) Longuinine, Ch. Z. 34, 464 (1910).

## 2. Substitution von Wasserstoff oder Jod durch Brom.

### a) Direkte Einwirkung von Brom auf ungelöste Substanzen.

Fügt man zu trockenem p-Xylol trockenes Brom und erhitzt die Mischung auf 140°, dann auf 170° und schließlich auf 200°, so bildet sich *ω-Tetrabrom-xylol*[1]) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow CHBr_2 . C_6H_4 \cdot CHBr_2$. Dieses Tetrabromderivat geht bei nochmaliger Behandlung mit Brom in das *ω-Hexabrom-p-xylol* über[2]):

$$CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr_2 \longrightarrow CBr_3 \cdot C_6H_4 \cdot CBr_3.$$

Feste Substanzen, die mit elementarem Brom bromiert werden sollen, werden oft zweckmäßig vorher geschmolzen. So wird z. B. Äthyl-bernsteinsäure bromiert[3]):

$$COOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHBr \cdot COOH.$$

Ein **direkter Austausch von Jod gegen Brom** findet statt, wenn man Jodide der Form $C_nH_{2n+1} \cdot J$ mit Brom übergießt.

**Darstellung von sekundärem Brom-propan**[4]). $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Man läßt das Brom (etwa das $1^1/_2$-fache der theoretischen Menge) aus einem Tropftrichter langsam zu dem Jod-propan zutropfen, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen und durch Wasser gekühlten Kolben befindet. Nachdem alles Brom hineingetropft ist, überläßt man das durch Jodausscheidung festgewordene Gemenge noch einige Zeit sich selbst, wäscht dann mit Natronlauge und Wasser, trocknet und rektifiziert. Der größte Teil geht sofort zwischen 58—63° über; das Destillat wird nochmals fraktioniert. Man erhält so aus 500 g Jod-propan 285 g Brom-propan, welches vollständig zwischen 58° und 63° übergeht. Ausbeute 78,8% der Theorie.

Über die Reaktion primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole mit Brom siehe 2. Bd. 753.

### b) Direkte Einwirkung von Brom auf gelöste Substanzen.

Häufig läßt man flüssiges Brom nicht auf die ungelöste bez. unverdünnte organische Substanz einwirken, sondern man löst diese in einer gegen Brom indifferenten Flüssigkeit oder verdünnt sie damit. Die Einwirkung des Broms gestaltet sich so milder und gleichmäßiger. Als solche **Verdünnungs- oder Lösungsmittel** werden u. a. Wasser, Salzsäure[5]), Bromwasserstoffsäure, konzentrierte Schwefelsäure[6]), Äther, Chloroform[7]), Schwefelkohlenstoff, Eisessig[8]), Ameisensäure angewendet.

Eine recht glatt verlaufende Bromierung in ätherischer Lösung veranschaulicht das folgende Beispiel.

**Darstellung von Benzyl-brom-malonsäure**[9]) (vgl. 2. Bd. 893).:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{<}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr{<}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

---

1) Hönig, M. 9, 1150 (1888).
2) Joh. Thiele und Balhorn, B. 37, 1466 (1904).
3) Bischoff, B. 24, 2015 (1891). 4) R. Meyer, J. pr. [2] 34, 105 (1886).
5) Conrad und Reinbach, B. 35, 1877 (1902); L. Wolff, A. 264, 233 (1891).
6) Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., D.R.P. 107721; C. 1900, I, 1176.
7) Siehe z. B.: Emil Fischer und A. Krämer, B. 41, 2732 (1908).
8) Graebe und Weltner, A. 263, 32 (1891).
9) Emil Fischer, B. 37, 3063 (1904); vgl. auch Emil Fischer und H. Blumenthal, B. 40, 107 (1907); E. Friedmann, B. Ph. P. 11, 189 (1908); Brasch und E. Friedmann, B. Ph. P. 11, 376 (1908).

Man löst 50 g Benzyl-malonsäure in 250 g trocknem Äther, setzt allmählich 55 g Brom ($1^1/_3$ Mol.-Gew.) hinzu, läßt die vom überschüssigen Brom rotbraun gefärbte Lösung eine halbe Stunde stehen und entfernt dann den größten Teil des gebildeten Bromwasserstoffs durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser. Man hebt darauf den Äther ab, verdunstet ihn und kristallisiert den Rückstand aus etwa 250 ccm heißem Toluol um. Ausbeute: 70 g wasserhaltige oder 67 g trockene Säure = ca. 95% der Theorie.

Nach Willstätter[1]) eignet sich konzentrierte Ameisensäure als Lösungsmittel bei derartigen Bromierungen besonders gut.

**Darstellung von Dibrom-malonsäure[2]):**

$$CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow CBr_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Man übergießt 25 g feingepulverte Malonsäure in einem geräumigen Kolben mit 50 g konzentrierter Ameisensäure (spez. Gewicht 1,2), fügt die ganze Brommenge (78 g) auf einmal hinzu, setzt die Flüssigkeit den Sonnenstrahlen aus und kühlt dann wegen der äußerst heftigen Reaktion mit Kältemischung. Im diffusen Licht dauert es länger, bis die Reaktion eintritt, und die Ausbeute ist etwas geringer. Die erkaltete Lösung scheidet bei eintägigem Stehen einen Brei von Kristallen ab, der abgesaugt und mit Ameisensäure gewaschen wird. Durch Einengen der Lauge im Vakuum erhält man noch eine reichliche zweite Kristallisation.

In alkoholischer Lösung bromiert man Diphenylamin, das so quantitativ als *Tetrabrom-diphenylamin* bestimmt werden kann[2]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2.$$

**Wertbestimmung von Diphenylamin des Handels[3]).**

Man löst das Diphenylamin in Alkohol, fügt zu der Lösung soviel Brom, daß die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist und nach Brom riecht, setzt dann die doppelte Menge Wasser hinzu und kocht unter Rühren solange, bis die Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft und Alkohol und Brom verdampft ist. Der Niederschlag wird im Goochtiegel abfiltriert, mit warmen Wasser gewaschen und bei 98—100° getrocknet. Schmelzpunkt des Tetrabrom-diphenylamins nach Dreger: 102°, nach Gnehm: 182°.

**Aromatische Nitrokohlenwasserstoffe,** wie z. B. Nitrobenzol, o- und p-Nitrotoluol usw. dienen **als indifferente Lösungs- bzw. Suspensionsmittel** bei der Bromierung von Indigo. Man gelangt so in äußerst glatter Weise und in quantitativer Ausbeute zu Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos[4]), die infolge ihrer tinktoriellen Eigenschaften äußerst wertvolle Farbstoffe vorstellen[5]). Ebenfalls in Nitrobenzol werden Mono- und Dichlorderivate des Indigos bromiert[6]) (vgl. auch unter Chlorieren, S. 1063).

Die Bromierung von 9-Oxy-phenanthren (I) zu *3-Brom-9,10-brom-oxy-phenanthren* (II) erfolgt am glattesten in **Schwefelkohlenstofflösung.** Bei Anwendung von **Tetrachlorkohlenstoff** als Lösungsmittel erhält man ein weit weniger reines Reaktionsprodukt.

---

[1]) Willstätter, B. 35, 1375 (1902).

[2]) Dreger, Zeitschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 4, 123 (1909); Ch. Z. 33, Rep. 210 (1909) u. C. 1909, I, 1508. — Vgl. auch: A. W. Hofmann, A. 132, 166 (1864); Gnehm, B. 8, 925 (1875).

[3]) Dreger, l. c.

[4]) Gesellsch. f. chem. Industrie i. Basel, D.R.P. 193438; C. 1908, I, 1014. — Vgl. auch: Dieselbe, D.R.P. 209078; Ch. Z. 33, R. 300 (1909). Ferner: Dieselbe, V. St. Americ. Pat. 856776 u. 856687; Ch. Z. 31, Rep. 347 (1907). — Siehe ferner: Badische Anilin- u. Sodafabrik, Franz. Pat. 409618 und: Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, 1. Zusatz z. Franz. Pat. 392638; Ch. Z. 34, Rep. 260 (1910).

[5]) Vgl. z. B.: Grandmougin, B. 42, 4408 (1909).

[6]) G. Engi u. Ges. f. chem. Industrie i. Basel, V. St. Amer. Pat. 872280 u. 872115; Ch. Z. 32, Rep. 35 (1908). Vgl. auch: Ges. f. Chem. Industrie, Basel, 6. Zusatz z. Französ. Patent 375514; Ch. Z. 33, Rep. 112 (1909).

I. [Structure: 9-Oxy-phenanthren, OH] ⟶ II. [Structure: Br, Br OH] oder [Structure: Br, OH Br]

**Darstellung von 3-Brom-9,10-brom-oxy-phenanthren aus 9-Oxy-phenanthren**[1]. Man löst 5 g 9-Oxy-phenanthren in 500 ccm Schwefelkohlenstoff, versetzt die Lösung allmählich mit 4,13 g Brom (2 Atome) und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufhört (3—4 Stunden). Die erkaltete Lösung schüttelt man zur Entfernung von etwas unverbrauchtem Brom mit schwefliger Säure und engt sie auf 100 ccm ein. Beim Erkalten scheiden sich dann ca. 5 g des Dibromprodukts ab.

Manche Substanzen setzen der direkten Bromierung einen so großen Widerstand entgegen, daß man die gesuchten **Bromderivate nur auf Umwegen** erhalten kann.

So wird z. B. Benzil in Eisessiglösung durch Brom weder beim Kochen noch bei tagelangem Stehenlassen bei Zimmertemperatur verändert. Benzoïn (I) wird unter den gleichen Bedingungen zu Benzil (II) oxydiert:

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_5 \longrightarrow \text{II. } C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Auf Umwegen kann man jedoch trotzdem leicht zum *p,p-Dibrom-benzil* (III) gelangen[2]):

$$\text{III. } Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br.$$

## II. Bromierung mit gelöstem Brom.

In den meisten Fällen löst man nicht nur die organische Substanz in einer gegen Brom indifferenten Flüssigkeit, sondern auch das Halogen. Die Reaktion wird auf diese Weise noch weiter gemildert und der Verdünnung entsprechend verlangsamt. Als Verdünnungsmittel für Brom dienen hauptsächlich: Wasser, wäßrige Bromkaliumlösung, konzentrierte Schwefelsäure, Methylalkohol, Eisessig, Chloroform, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff (vgl. 2. Bd. 754) und Tetrachlorkohlenstoff.

*Die Wahl des Lösungsmittels kann von größtem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein.* So vollzieht sich die Aufnahme von Brom durch Benzaldehyd in Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff ungefähr tausendmal so schnell, wie in solchen von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff[3]). Die Reaktionen, die sich dabei abspielen, führen zur Bildung von *Brombenzoyl-benzoat:*

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CHO + Br_2 = \underset{\text{Benzoylbromid}}{C_6H_5 \cdot COBr} + HBr$$

$$\text{II. } C_6H_5 \cdot COBr + C_6H_5 \cdot CHO = \underset{\text{Brombenzoyl-benzoat}}{C_6H_5 \cdot COO \cdot CHBr \cdot C_6H_5}$$

Nach Bruner und Vorbrodt[4]) wird bei der Bromierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Seitenkette die Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit auf Seitenketten- und Kernsubstitution individuell beeinflußt, indem im allgemeinen *die ionisierenden Lösungsmittel die Kernsubstitution befördern.* Je schwächer ionisierende Lösungsmittel angewendet werden, desto mehr steigt die Seitenkettenausbeute.

---

[1]) Jul. Schmidt u. Spoun, B. 43, 1804 (1910).
[2]) Siehe H. Biltz, B. 43, 1815 (1910).
[3]) Herz und Dick, B. 41, 2645 (1908).
[4]) Bruner und Vorbrodt, Ch. Z. 33, 557 (1909).

Die Arbeitsweise mit gelöstem Brom wird im folgenden nur an dem Beispiel der Substitution von Wasserstoff durch Brom erläutert. Bezüglich der Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen nach dieser Methodik siehe 2. Bd. 628ff. Besonders wichtig sind diese Anlagerungsreaktionen für den Nachweis und die Bestimmung von Doppelbindungen[1].

## 1. Bromierung mit Brom in wäßrigen Lösungen.

1. Bromwasser gibt mit Phenol noch in einer Verdünnung von einem Teil Phenol in 43700 Teilen Wasser eine sehr deutliche Trübung von gelblich-weißem *Tribrom-phenol*[2]. Wendet man einen großen Überschuß von Bromwasser an, so wird auch das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch das Halogen substituiert, und es bildet sich ein Niederschlag von *Tribrom-phenol-brom* $C_6H_2 \cdot Br_3 \cdot OBr$[3] (vgl. 2. Bd. 769).

Auch bei der erschöpfenden Bromierung vieler aromatischer Oxysäuren entsteht Tribromphenol-brom[4]. Darauf gründet sich eine **titrimetrische Bestimmung von Salizylsäure** (s. auch unter Brom in statu nascendi, S. 1091).

2. Ferner hat Bromwasser zur Bromierung von Saligenin (o-Oxybenzylalkohol) Anwendung gefunden.

**Darstellung von Monobrom-saligenin**[5]**:**

$$C_6H_4(CH_2OH)(OH) \longrightarrow Br \cdot C_6H_3(CH_2OH)(OH)$$

Saligenin → Brom-saligenin

Man löst 10 g Saligenin (1 Mol.) in $^1/_2$ l Wasser und läßt unter Wasserkühlung eine Auflösung von 13 g Brom (1 Mol.) in etwa 2 l Wasser dazufließen. Es fallen geringe Mengen Dibrom-saligenin aus, die abfiltriert werden. Durch Ausäthern gewinnt man dann das Monobromderivat.

3. Um die Löslichkeit von Brom in Wasser zu erhöhen, setzt man Bromkalium hinzu[6]. Man kann dann mit konzentrierterem Bromwasser arbeiten.

4. Zu bemerken ist, daß Bromwasser beim Stehen — namentlich im Sonnenlicht — rasch sauer wird infolge der Bildung von Bromwasserstoff.

## 2. Bromierung mit Brom in alkoholischen Lösungen.

Äthylalkohol ist wegen seiner leichten Angreifbarkeit durch Brom als Lösungsmittel für dieses wenig geeignet und nur mit großer Vorsicht zu benutzen.

Mehr zu empfehlen ist Methylalkohol[7].

## 3. Bromierung mit Brom in eisessigsaurer Lösung.

Eine Lösung von Brom in Eisessig dient unter anderm zur Überführung von Fluoreszeïn in *Eosin* (Tetrabrom-fluoreszeïn)[8]:

---

[1] Siehe darüber Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen, 2. Aufl. (1909) S. 936 u. 950. [2] H. Landolt, B. 4, 770 (1871).

[3] Benedikt, B. 12, 1005 (1879); derselbe, A. 199, 127 (1879); Rumpf, H. 16, 220 (1892). [4] Benedikt, l. c. [5] Auwers und Büttner, A. 302, 138 (1898).

[6] Bamberger, B. 27, 1275 (1894); Kronfeld, B. 17, 716 (1884).

[7] Lobry de Bruyn, B. 26, 271 (1893); vgl. auch Brühl, B. 36, 1730 (1903).

[8] A. Baeyer, A. 183, 38 (1876); vgl. Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., 8. Aufl., 1908, S. 74.

$$C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{C_6H_3\langle{}^{OH}_{O}}_{C_6H_3\langle{}^{O}_{OH}}}_{CO}\rangle O \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{C\langle{}^{C_6HBr_2\langle{}^{OH}_{O}}_{C_6HBr_2\langle{}^{O}_{OH}}}_{CO}\rangle O$$

Fluoreszeïn (Resorzin-phtaleïn) — Eosin (Tetrabrom-resorzin-phtaleïn)

### 4. Bromierung mit Brom in halogenhaltigen Lösungsmitteln.

Beim Arbeiten mit Lösungen von Brom in Chloroform ist darauf zu achten, daß dieses alkoholfrei ist[1]). Chloroform mischt sich in jedem Verhältnis mit Brom. Es bewährt sich als Lösungsmittel für Brom z. B. bei der Bromierung von p-Oxy-benzaldehyd[2]).

In manchen Fällen ist Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel vorzuziehen[3]) (siehe auch S. 1088).

Beim Bromieren von Indigo bewährte sich Chlorsulfonsäure als Lösungsmittel[4]).

## III. Bromierung mit Brom in statu nascendi.

(Vgl. 2. Bd. 769 u. 973, 974.)

1. Ähnlich wie bei der analogen Chlorierungsmethode mit naszierendem Chlor (vgl. oben S. 1064) setzt man Brom erst im Reaktionsgemisch in Freiheit, indem man die Substanz mit Bromwasserstoffsäure (oder Bromkalium und Schwefelsäure) zusammenbringt und dann ein Oxydationsmittel, meistens eine Lösung von Kalium- oder Natriumbromat, hinzufügt[5]). Das Brom kann nach folgenden Gleichungen genau dosiert werden:

$$\underbrace{HBrO_3}_{\text{entsprechend: 167 Teile } KBrO_3} + \underbrace{5\,HBr}_{\text{404,6 Teile HBr oder 595,1 Teile KBr}} = \underbrace{6\,Br}_{\text{479,5 Teile Brom}} + 3\,H_2O$$

$$\text{oder: } \underbrace{NaBrO_3}_{150,9} + \underbrace{5\,NaBr}_{514,6} + \underbrace{6\,H_2SO_4}_{588,5} = \underbrace{6\,Br}_{479,5} + 6\,NaHSO_4 + 3\,H_2O$$

Nach dieser Methode kann z. B. Sulfanilsäure mit Vorteil bromiert werden.

**Darstellung von 2,6-Dibrom-sulfanilsäure[6]):**

$$C_6H_4(NH_2)(SO_3H) \longrightarrow C_6H_2Br_2(NH_2)(SO_3H)$$

Man löst 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm heißem Wasser, mischt 37,6 g einer 43 %igen destillierten Bromwasserstoffsäure (= 16 g HBr) hinzu und läßt unter Umrühren eine Lösung von 11,1 g Kaliumbromat in 250 ccm Wasser hinzutropfen.

Zur **volumetrischen Bestimmung von Salizylsäure,** die durch Brom in *Tribromphenol-brom* übergeführt wird (siehe oben S. 1090),

$$C_6H_4\langle{}^{COOH\ (1)}_{OH\ \ (2)} + 8\,Br = C_6H_2Br_3 \cdot OBr + 4\,HBr + CO_2$$

---

1) Vgl. Freund und Asbrand, A. 285, 166 (1895).
2) Paal, B. 28, 2409 (1895).
3) Vgl. z. B. P. C. Ilhiney, Am. Soc. 21, 1087 (1899).
4) Kalle & Co., Engl. Pat. 15088; Ch. Z. 33, Rep. 452 (1909).
5) Siehe z. B. Vaubel, J. pr. [2] 48, 75 (1893); vgl. Société anonyme des Matières colorantes ...., D.R.P. 26642; Frdl. I, 546.
6) Heinichen, A. 253, 269 (1889).

dient nach Freyer[1]) ebenfalls am besten eine wäßrige Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid (1,7 g $KBrO_3$ + 6 g KBr im Liter). Die Mischung der beiden Bromsalze wird mit Salzsäure angesäuert und dann mit der Salizylsäurelösung versetzt.

Auch Bogert und Hand[2]) verwandten mit bestem Erfolg bei der **Bromierung von Anthranilsäure** und von deren Nitril eine wäßrige Lösung von KBr und $KBrO_3$, indem sie daraus durch Ansäuern mit Salzsäure nascierendes Brom erzeugten. Die Bromid-bromatlösung war so eingestellt, daß aus 1 ccm beim Ansäuern 0,0800 g Brom in Freiheit gesetzt wurden:

$$5\,KBr + KBrO_3 + 6\,HCl = 3\,Br_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

2. Ein zweites Verfahren, Brom im Entstehungszustande auf organische Substanzen einwirken zu lassen, besteht darin, daß man unterbromige Säure mit Bromwasserstoff zur Reaktion bringt:

$$HBrO + HBr = 2\,Br + H_2O.$$

**Man verfährt** entweder **so,** daß man das Brom in kalter Alkalilauge löst und nun diese alkalische Lösung von Alkali-bromid und Alkali-hypobromit zu der mit Salzsäure, Essigsäure od. dgl. angesäuerten Lösung der Substanz fügt[3]), oder man bringt die alkalische Hypobromitlösung zunächst mit der Substanz zusammen und macht nun durch Ansäuern das Brom allmählich frei[4]).

**Darstellung von 1-(α-)-Brom-naphtalin[5]).** Man löst Brom in der berechneten Menge kalter, verdünnter Natronlauge, setzt zu der Lösung das feingepulverte Naphtalin hinzu und läßt nun unter kräftigem Rühren durch eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende Röhre verdünnte Salzsäure fließen. Das ölige Brom-naphtalin hebt man ab, wäscht es mit Wasser, dann mit Sodalösung und erhitzt es nach dem Trocknen so lange in einem emaillierten Gefäß auf 200°, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Dann reinigt man das Rohprodukt durch Destillation. Ausbeute 70—80 %.

3. Nach einer dritten Methode, Brom in statu nascendi zu erzeugen, geht man vom Schwefelbromür ($S_2Br_2$) aus: siehe unten S. 1096.

4. Auch Bromwasserstoff und konzentrierte Schwefelsäure erzeugen Brom in statu nascendi, indem die starke Schwefelsäure selbst bei niedriger Temperatur den Bromwasserstoff oxydiert.

**Darstellung von Dibrom-indigo[6]).** Man rührt bei einer Temperatur von —5 bis 10° 100 Teile feingepulverten Indigo in 3000 Teile Schwefelsäure von 66° Bé ein, setzt bei gleicher Temperatur 300 Teile Bromnatrium allmählich hinzu und läßt die Temperatur im Laufe von zehn Stunden langsam und unter Rühren auf 10—15° steigen. Dann trägt man das Reaktionsgemisch in Wasser ein, filtriert den Dibrom-indigo ab, wäscht und trocknet.

5. Endlich sei als fünftes Verfahren, mit naszierendem Brom zu arbeiten, die elektrolytische Methode der Bromoform-Darstellung erwähnt. Das wirksame Agens ist hierbei allerdings wohl, wie bei der analogen Chloroform- und Jodoform-Darstellung, unterbromigsaures Alkali (vgl. S. 1074 u. S. 1114/15).

**Elektrolytische Darstellung von Bromoform aus Aceton[7]).** Man füllt in einen Glasbecher von ca. 170 ccm Inhalt 140 ccm einer 25 %igen Bromkaliumlösung, die 0,2 % Kaliumchromat enthält, ferner 20 ccm Aceton und 20 g festes Bromkalium. Anode: Platinblech von 30 qcm einseitig wirksamer Oberfläche, das sich zylindrisch an die Wandung des Glasbechers anlegt. Kathode: Platinspirale in der Mitte des Bechers. Strommenge: 2 Amp.

---

[1]) Freyer, Ch. Z. 20, 820 (1896); vgl.: v. Fellenberg, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 1, 140 (1910).

[2]) Bogert und Hand, Am. Soc.; C. 1903, II, 1195.

[3]) Heinichen, A. 253, 269 (1889).

[4]) Prager, B. 18, 2159 (1885); Slosson, B. 28, 3266 (1895).

[5]) Merz und Weith, B. 15, 2721 (1882).

[6]) Farbenfabr. vorm. F. Bayer & Co., Engl. Pat. 5582; Ch. Z. 33, Rep. 223 (1909).

[7]) Erich Müller u. R. Loebe, Z. El. Ch. 10, 412 (1904). — Vgl. auch: Coughlin, Am. 27, 63 (1902); C. 1902, I, 455.

× 7 Stunden. Während der Elektrolyse wird Kohlendioxyd eingeleitet und das Gefäß außen mit fließendem Wasser gekühlt. Temperatur: 15—17°. Es scheiden sich 14,5 ccm eines tiefbraunen Öls ab, das von dem übrigen Elektrolyten getrennt und in einem Scheidetrichter nach und nach mit einer acetonhaltigen Sodalösung bis zur Entfärbung geschüttelt wird. Dabei erhält man 7,35 ccm = 20,58 g Bromoform = 90,2 % Stromausbeute.

## IV. Bromierung mit dampfförmigem Brom.

### 1. Bei gewöhnlichem Druck.

Manche Bromierungen verlaufen glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck, wenn man Bromdampf auf die zu halogenierende Substanz einwirken läßt.

Um z. B. *α,β-Dibrom-propylalkohol* aus Propylalkohol darzustellen:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \rightarrow CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2OH,$$

braucht man nur an einem dunklen und kühlen Ort unter einer Glasglocke (Exsikkator) zwei flache Schalen nebeneinander aufzustellen, von denen die eine den Alkohol, die andere flüssiges Brom enthält[1]).

Diese milde Arbeitsmethode ist besonders bei Substanzen zu empfehlen, die leicht Umlagerungen oder Abspaltungen erleiden[2]).

Um größere Mengen Bromdampf zu erzeugen, erhitzt man in einem Paraffinbade od. dgl. einen Fraktionierkolben auf 100—120° und läßt flüssiges Brom aus einem Tropftrichter hineinfließen[3]). (Siedepunkt des Broms bei gewöhnlichem Druck: 63°.)

Eine rasche Verflüchtigung von flüssigem Brom erreicht man auch in der Weise, daß man Luft oder Kohlendioxyd durch das in einer Waschflasche, einem Saugkolben oder einer Woulffschen Flasche befindliche Brom hindurchsaugt. Man erhält so einen mit einem indifferenten Gase verdünnten Bromdampf, dessen Bromkonzentration sich durch Regulierung der Temperatur des Broms, der Stärke des Gasstroms usw. in weiten Grenzen variieren läßt. Das mit Bromdampf beladene Gas kann man zum Bromieren in derselben Weise verwenden wie gasförmiges Chlor (vgl. oben S. 1061).

**Darstellung von Monobrom-aceton[4]):**

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2Br = CH_2Br \cdot CO \cdot CH_3 + HBr.$$

Man leitet Brom mittels eines Luftstroms in eine Woulffsche Flasche, worin sich Aceton (4 Teile) und Marmor in erbsengroßen Stücken (1 Teil) befinden, unter allmählichem Zufließenlassen von Wasser (2½ Teile) so lange ein, bis der Marmor durch die entstehende Bromwasserstoffsäure größtenteils verbraucht ist. Die Reaktion verläuft am glattesten bei 28—31°. Man läßt die Flüssigkeit, eventuell unter erneutem Zusatz von etwas Marmor, stehen, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört hat, hebt dann die ölige Schicht ab, salzt die Bromkalzium-Mutterlauge aus und destilliert die vereinigten Flüssigkeiten im Vakuum. Siedepunkt des Monobrom-acetons bei 8 mm Druck: 31,4°. Gleichzeitig entstehen kleine Mengen Dibrom-aceton.

Auch zur Anlagerung von Brom an ungesättigte Körper hat die Methode mit Erfolg Anwendung gefunden:

---

[1]) Mündner und Tollens, A. 167. 224 (1873); vgl. Ed. Buchner und Papendiek, A. 273, 232 (1893).

[2]) Siehe z. B. Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, D.R.P. 114840 u. 128196; Friedländer, 6, 320 u. 322. [3]) Gustavson, J. pr. [2] 63, 111 (1901).

[4]) Scholl und Matthaiopoulos, B. 29, 1555 (1896).

**Darstellung von Mesityloxyd-dibromid**[1]**:**

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_3$$

Mesityloxyd — Mesityloxyd-dibromid

Man leitet einen Strom trockenen, reinen Kohlendioxyds durch eine etwas erwärmte Waschflasche mit Brom und dann in Mesityloxyd, das sich in einem tarierten Kolben befindet, der durch festes Kohlendioxyd und Äther gekühlt wird. Sobald die nötige Gewichtszunahme erreicht ist, destilliert man mit Wasserdampf, wobei aber die Temperatur 70° nicht übersteigen darf. Das farblose Öl wird abgehoben und mit Bromkalzium getrocknet. Ausbeute: 70 g Dibromid aus 30 g Mesityloxyd = ca. 88 % der Theorie.

### 2. Bei erhöhtem Druck.

Da Brom unter gewöhnlichem Druck bereits bei 63° siedet, muß man in geschlossenen Gefäßen arbeiten, wenn man das Halogen dauernd bei einer höheren Temperatur auf organische Substanzen einwirken lassen will. Gewöhnlich arbeitet man dann in der Weise, daß man die Substanz und die nötige Menge Brom — eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels (z. B. von Wasser) — in einem Schießrohr einschmilzt und dieses im Bombenofen auf etwa 130—150° erhitzt.

So wird z. B. Tribrom-o-xylenol in *Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromid* umgewandelt[2]:

(Benzolring: $CH_3$, $CH_3$, Br, Br, Br, OH) ⟶ (Benzolring: $CH_2Br$, $CH_2Br$, Br, Br, Br, OH)

Ferner wird Benzoësäure nach dieser Methode in *m-Brom-benzoësäure*[3]) (I) und von Fettsäuren unter anderen Kapronsäure in *α-Brom-kapronsäure*[4]) (α-Brom-n-hexansäure) (II) übergeführt[5]):

I. (Benzolring: Br, COOH) II. $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot COOH.$

Bei den höheren Fettsäuren (Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurinsäure) tritt bei dieser Arbeitsweise eine Komplikation ein: es erfolgt zwar auch Bromierung, aber es bildet sich gleichzeitig unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine doppelte Bindung, so daß monobromsubstituierte ungesättigte Säuren resultieren[6]).

## B. Bromierung mit elementarem Brom unter Zusatz eines Katalysators.

(Vgl. 2. Bd. 296.)

Die Bromierung mit Brom bei Anwesenheit von Katalysatoren unterscheidet sich von der analogen Arbeitsweise beim Chlorieren (S. 1065 ff.) prinzipiell in keiner Beziehung.

[1]) Rupe und Kessler, B. 42, 4716 (1909).
[2]) Auwers und v. Erggelet, B. 32, 3016 (1899).
[3]) Vgl. Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., 8. Aufl. 1908 (Vieweg & Sohn, Braunschweig), S. 9. [4]) Cahours, A. Sppl. Bd. 2, 78 (1862—1863).
[5]) Vgl. auch Perkin und Duppa, A. 108, 106 (1858); Friedel und Machuca, A. 120, 286 (1861); Clark und Fittig, A. 139, 199 (1866); Markownikoff, A. 153, 228 (1870); Ley u. Popoff, A. 174, 63 (1874). [6]) Krafft u. Beddies, B. 25, 481 (1892).

Auch hier kann man sich entweder physikalisch oder chemisch wirkender Katalysatoren bedienen. Von den ersteren übt namentlich das Licht wichtige katalytische Wirkungen aus[1]), die denen bei der Chlorierung (S. 1066) entsprechen (vgl. z. B. oben die Darstellung von Dibrom-malonsäure, S. 1088).

Von **chemischen Katalysatoren** kommen ebenfalls ungefähr die gleichen in Anwendung wie beim Chlorieren, namentlich Eisen und Eisensalze[2]) (vgl. auch die 2 Bd. S. 296, 297 angegebene Literatur), Aluminium und Aluminiumsalze[3]), Jod[4]) und Schwefel[5]).

Wohl am häufigsten wird metallisches Eisen oder ein Eisensalz als Katalysator gebraucht. Beispielsweise erfolgt die Bromierung von Propylbromid zu *Propylenbromid* mit elementarem Brom bei Gegenwart von Eisendraht außerordentlich glatt.

**Darstellung von Propylenbromid[2]).** $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \longrightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Man erwärmt äquivalente Mengen Propylbromid und Brom zusammen mit Eisendraht in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben gelinde auf dem Wasserbade. Bei 50—60° tritt eine starke Bromwasserstoffentwicklung ein, und nach einer halben Stunde ist die Bromierung beendet. Überläßt man das Gemisch mit Eisendraht 14 Tage sich selbst, so geht die Reaktion auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Ausbeute fast quantitativ.

## C. Bromierung mit bromhaltigen Verbindungen.

Beim Bromieren mit **gebundenem** Brom sind ebenso wie bei dem analogen Chlorierungsverfahren (S. 1070 ff.) drei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

I. die Anlagerung der bromhaltigen Verbindung an ungesättigte Substanzen (S. 1095), sodann

II. die Substitution von Wasserstoff durch Brom (S. 1096) und endlich

III. die Substitution von Hydroxyl oder von Sauerstoff durch das Halogen (S. 1098).

### I. Addition von bromhaltigen Verbindungen an ungesättigte Körper.

(Vgl. 2. Bd. 631, 637, 666 und 669.)

Von bromhaltigen Substanzen, die sich an ungesättigte Verbindungen anlagern und diese somit bromieren, kommen fast ausschließlich Bromwasserstoff oder unterbromige Säure in Betracht.

#### 1. Bromwasserstoff. (Vgl. 2. Bd. 631 und 666.)

Um an doppelte Bindungen Bromwasserstoff anzulagern, verwendet man diesen meistens in wäßriger[6]) oder eisessigsaurer Lösung[7]), gelegentlich auch in gasförmigem

---

[1]) Siehe u. a. v. Korczynski, B. 36, 868 (1902); J. Wislicenus, A. 272, 55 (1893).

[2]) Victor Meyer und Franz Müller, J. pr. [2] 46, 171 (1892).

[3]) Konowalow, B. 20, Ref. 570 (1887).

[4]) A. Baeyer und Seuffert, B. 34, 40 (1901); Jannasch, B. 10, 1355 (1877); Schramm, B. 18, 608 (1885). [5]) Genvresse, Bl. [3] 7, 364; C. 1892, II, 207.

[6]) Siehe z. B. Fittig und Binder, A. 195, 131 (1879); Merling, A. 209, 9 u. 13 (1881) und A. 264, 320 (1891).

[7]) Anschütz und Kinnkutt, B. 11, 1221 (1878); Ipatiew und Ogonowsky, B. 36, 1988 (1903).

Zustande. Bromwasserstoff lagert sich im allgemeinen leichter an ungesättigte Körper an als Chlorwasserstoff, aber nicht so leicht wie Jodwasserstoff.

**Darstellung von β-Brom-hydrozimtsäure:**

$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Man löst Zimtsäure in Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist, und erhitzt die Lösung im zugeschmolzenen Rohr kurze Zeit im Wasserbad. Die Brom-hydrozimmtsäure kristallisiert aus[1]).

Oder man übergießt fein gepulverte Zimtsäure mit rauchender, bei 0° gesättigter, wäßriger Bromwasserstoffsäure, schüttelt um und läßt in geschlossener Flasche bei gewöhnlicher Temperatur zwei bis drei Tage stehen. Dann filtriert man durch Glaswolle und wäscht mit kaltem Wasser aus. Ausbeute: quantitativ[2]).

Über die Anlagerung von Bromwasserstoff an Chinone (Bildung von Brom-hydrochinonen) siehe 2. Bd. 942, 943, 990 und 991 (vgl. auch unter Chlorwasserstoff, S. 1071).

### 2. Unterbromige Säure siehe 2. Bd. 637 und 669.

## II. Substitution von Wasserstoff durch Brom mittels bromhaltiger Verbindungen.

### 1. Schwefelbromür ($S_2Br_2$).

Durch Einwirkung von Schwefelbromür auf organische aromatische Substanzen bei Gegenwart von Salpetersäure werden fast nur **Mono**bromprodukte erhalten, und zwar kernsubstituierte in einer nahezu quantitativen Ausbeute (85 bis 95 %). Nur das Durol scheint sogleich ein Dibromprodukt zu bilden[3]). Die Reaktion beruht auf der Wirkung naszierenden Broms (vgl. auch oben S. 1092).

**Ausführung der Reaktion.** Man überschichtet 100 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 mit einer Lösung von etwa 25 g des betreffenden Kohlenwasserstoffs in ca. 100 ccm Benzin, fügt den Bromschwefel unter guter Kühlung innerhalb zwei bis drei Stunden im Überschuß hinzu, hebt dann die Benzinlösung ab und schüttelt diese zur Entfernung etwa nicht in Reaktion getretenen Broms und der Stickoxyde mit Kalilauge. Darauf dampft man das Benzin ab, treibt das Bromprodukt mit Wasserdampf über und fraktioniert es über Kali.

Nach diesem Verfahren wurde u. a. Toluol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, Pentamethyl-benzol und Naphtalin bromiert; beim Benzol erwies es sich zweckmäßig, statt des Lösungsmittels (Benzin) einfach einen Überschuß von Benzol anzuwenden.

### 2. Bromwasserstoffsäure und ihr Kuprosalz. (Siehe 2. Bd. 836, 976 und 1075.)

Kupferbromür (bez. Kupferpaste in bromwasserstoffsaurer Lösung der Substanz) dient dazu, die Diazoniumgruppe durch Brom zu ersetzen *(Sandmeyersche Reaktion)*[4]).

---

[1]) Anschütz und Kinnkutt, B. 11, 1221 (1878).
[2]) Fittig und Binder, A. 195, 131 (1879).
[3]) Edinger und P. Goldberg, B. 33, 2884 (1900).
[4]) Sandmeyer, B. 17, 2652 (1884); siehe z. B. Graebe, A. 276, 56 (1893); Noelting, Braun und Thesmar, B. 34, 2253 (1901).

In einzelnen Fällen genügt schon zu dem gleichen Zweck Erwärmen des Diazoniumkörpers mit der etwa zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,49)[1].

### 3. Unterbromige Säure.

Nach (noch im Gange befindlichen) Untersuchungen von Stark[2]) ist eine wässerige Lösung von freier unterbromiger Säure ein ausgezeichnetes Bromierungsmittel, wenn es sich darum handelt, Kernwasserstoff in aromatischen Verbindungen durch Brom zu substituieren.

***Bereitung einer wässerigen Lösung von unterbromiger Säure***[3]):

$$2\,HgO + 4\,Br + H_2O = \begin{matrix} Hg{-}Br \\ O \\ Hg{-}Br \end{matrix} + 2\,BrOH.$$

*Man trägt 102 g Brom und 300 g Quecksilber abwechselnd in Portionen von 30 g HgO und 10 g Br unter stetem Umschütteln in 1 l Wasser ein, schüttelt nach Zugabe der gesamten Menge noch 10 Minuten kräftig nnd saugt dann die strohgelbe Lösung, die keine Spur freies Brom enthält, rasch von dem ausgeschiedenen HgO und $Hg_2OBr_2$ (siehe die obige Gleichung) ab.*

Mit Hilfe einer so erhaltenen Lösung von unterbromiger Säure gelingt es z. B., Benzol, Toluol, Benzoësäure usw. mit guten Ausbeuten in ihre Monobrom-Substitutionsprodukte überzuführen.

**Darstellung von Monobrom-benzol.** Man schüttelt 12 g Benzol mit 600 ccm der unterbromigen Säurelösung (siehe oben) 14 Stunden auf der Maschine, läßt das unten schwimmende Öl im Scheidetrichter ab, befreit es von etwas gelöstem $Hg_2OBr_2$ durch Aufnehmen in Äther und Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung, destilliert den Äther ab und rektifiziert. Ausbeute: 20 g = 83 % der Theorie.

### 4. Nitrosylbromid (NOBr) oder Stickoxyd (NO) und Brom.

Wie bereits erwähnt (vgl. S. 1076) kann Nitrosylhalogen dazu dienen, in aliphatischen Aminokörpern die Aminogruppe durch Halogen zu ersetzen.

Die Arbeitsweise mit Nitrosylbromid ist der bereits beschriebenen (S. 1076) mit Nitrosylchlorid ganz analog. Man wendet meist nicht fertiges Nitrosylbromid, sondern Brom und Stickoxyd an. Über die ***Darstellung von Stickoxyd*** siehe S. 1076.

**Darstellung von d-α-Brom-isokapronsäure (II) aus d-Leucin (I) (α-Amino-isokapronsäure)**[4]):

I. $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \longrightarrow$ II. $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot COOH$.

Ausgangsmaterial ist das Formylderivat des d-Leucins. Man kocht 10 g Formyl-d-leucin mit 45 ccm 20%iger Bromwasserstoffsäure eine Stunde am Rückflußkühler, wobei der Formylrest abgespalten wird. Dann verdampft man die Flüssigkeit bei 15—20 mm Druck bis zur Trockene, löst den Rückstand in 25 ccm 20%iger Bromwasserstoffsäure, fügt 15 g Brom hinzu, kühlt unter 0° und leitet unter fortwährender weiterer Kühlung drei Stunden einen ziemlich starken Strom von Stickoxyd ein. Man fügt hierauf nochmals 6 g Brom hinzu und leitet weitere zwei Stunden Stickoxyd ein. Man treibt am Schluß 10—15 Minuten einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um das unverändert gebliebene Brom größtenteils zu verflüchtigen, fügt die fünffache Menge Äther hinzu, reduziert den Rest des Broms durch

---

[1]) Gabriel, B. 15, 2295 (1882); Gabriel und Herzberg, B. 16, 2036 (1883).
[2]) Stark, B. 43, 672 (1910). [3]) Vgl. auch: Dancer, A. 125, 235 (1863).
[4]) Emil Fischer, B. 39, 2929 (1906).

schweflige Säure, hebt die ätherische Lösung ab, wäscht sie sorgfältig mit Wasser, trocknet mit Chlorkalzium, verdampft den Äther und destilliert die Brom-isokapronsäure bei 0,3 mm Druck und 90—92° über. Ausbeute ca. 75% der Theorie.

Bezüglich der **Waldenschen Umkehrung** siehe die in Fußnote 1 S. 1077 gegebene Literatur (vgl. auch 2. Bd. 916).

Die Arbeitsweise nach Jochem[1] (vgl. S. 1076) zeigt das folgende Beispiel (siehe auch 2. Bd., S. 917).

**Darstellung von d-α-Brom-hydrozimtsäure (II) aus d-Phenylalanin (I)**[2]:

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \longrightarrow \text{II. } C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot COOH.$$

Man löst 12,75 g Phenylalanin-bromhydrat in 120 g 25%iger Bromwasserstoffsäure, läßt unter Kühlung mit Kältemischung und unter Turbinieren eine eiskalte, konzentrierte wässerige Lösung von 6 g Natriumnitrit (ca. zwei Mol.) im Laufe einer Stunde hinzutropfen, äthert aus und verdampft die ätherische Lösung im Vakuum. Der Rückstand wird bei ca. 0,5 mm Druck destilliert. Ausbeute: gegen 80% der Theorie.

## III. Substitution von Hydroxyl und von Sauerstoff durch Brom mittels bromhaltiger Verbindungen.

Zum Austausch von Hydroxylgruppen in Alkoholen, Phenolen oder Karbonsäuren gegen Brom bedient man sich in den meisten Fällen entweder des Bromwasserstoffs oder der Phosphorbromide (bez. eines Gemisches von Brom und Phosphor).

### 1. Bromwasserstoff.

Der Ersatz von Hydroxyl durch Brom nach dem Schema: $X \cdot OH + HBr = X \cdot Br + H_2O$ verläuft analog dem parallelen Chlorierungsverfahren (siehe S. 1077/78), vollzieht sich aber im allgemeinen leichter.

**Darstellung von n-Butylbromid**[3]:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br.$$

Man sättigt n-Butylalkohol mit gasförmigem Bromwasserstoff in der Kälte und erhitzt die Mischung in zugeschmolzener Röhre unter Zusatz von rauchender wäßriger Bromwasserstoffsäure. Zuerst erhitzt man bei 80°, dann bei 100°, bis das Volumen der allmählich sich bildenden unteren Schicht nicht mehr zunimmt. Das gewonnene Butylbromid wird von der wässerigen Schicht getrennt, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zur Entfernung etwa noch vorhandenen Butylalkohols, dann mit alkoholischem und mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und schließlich durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

Auch Pinakon reagiert leicht mit Bromwasserstoff unter Bildung von *Tetramethyl-äthylenbromid*[4]:

$$(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CBr \cdot (CH_3)_2$$

Im Allylalkohol kann mittels Bromwasserstoffgases die Hydroxylgruppe gegen Brom ausgetauscht werden, ohne daß die Doppelbindung in Mitleidenschaft gezogen wird. Es bildet sich *Allylbromid*.

---

[1]) Vgl. auch: E. Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 3, 1 (1903) u. 4, 486 (1904).

[2]) Emil Fischer u. Schöller, A. 357, 12 (1907). — Vgl.: Emil Fischer, B. 40, 496 (1907).

[3]) Lieben und Rossi, A. 158, 161 (1871); vgl. auch Linnemann, A. 136, 41 (1865) und A. 161, 41 (1872); Lieben und Rossi, A. 159, 73 (1871).

[4]) A. Baeyer, B. 26, 2563 (1893); J. Thiele, B. 27, 455 (1894).

**Darstellung von Allylbromid**[1]. $CH_2:CH \cdot CH_2OH + HBr = CH_2:CH \cdot CH_2Br + H_2O$. Man leitet unter Abkühlen in Allylalkohol bis zu dessen völliger Sättigung Bromwasserstoffgas ein. Das Bromallyl scheidet sich als schwere, gelbliche Ölschicht ab. Mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler vollendet die Reaktion. Das Bromprodukt wird durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser gereinigt und über Chlorkalzium getrocknet. Ausbeute: 1620 g Bromallyl aus 840 g Allylalkokol (Theorie: 1734 g Bromallyl).

Häufig ist es bequemer, den Bromwasserstoff erst im Reaktionsgemisch zu entwickeln, anstatt ihn fertig gebildet anzuwenden. Zu diesem Zweck setzt man dem Reaktionsgemisch Bromkalium und Schwefelsäure zu.

**Darstellung von Bromäthyl** (Monobrom-äthan)[2]. $CH_3 \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2Br$. Man läßt zu 200 g (110 ccm) konzentrierter Schwefelsäure unter stetigem Umschütteln schnell 90 g (110 ccm) ca. 95 %igen Alkohol hinzufließen, fügt nach dem Erkalten vorsichtig 75 g Eiswasser hinzu und versetzt dann mit 100 g feingepulvertem Bromkalium. Das Bromäthyl wird aus dem Gemisch abdestilliert, mit kaltem Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und rektifiziert. Ausbeute 70—80 g.

## 2. **Phosphorbromide** (bez. Brom und Phosphor).

Wie bei dem analogen Chlorierungsverfahren (siehe oben S. 1079 und 1081) dienen Phosphor-tri- und -pentabromid dazu, Hydroxylgruppen in Alkoholen, Phenolen und Karbonsäuren oder Karbonylsauerstoff in Aldehyden und Ketonen durch Brom zu ersetzen.

Häufig wendet man aber nicht die fertigen Bromide an, sondern läßt ein Gemisch von Brom und Phosphor auf die zu bromierende Substanz einwirken.

### α) Brom und Phosphor.

1. Die Einwirkung eines Gemisches von Brom und Phosphor auf aliphatische Alkohole ist die gewöhnliche Darstellungsmethode für Bromalkyle. Man läßt z. B. zu der Mischung von Methylalkohol und rotem Phosphor aus einem Hahntrichter Brom hinzutropfen und erhält so das gasförmige *Methylbromid* ($CH_3 \cdot Br$).

**Darstellung von Brommethyl**[3] (Monobrom-methan). In dem umstehend abgebildeten Apparat (Abb. 28) läßt man — anfangs unter kräftigem Umschütteln — zu einem Gemisch von 200 g Methylalkohol und 40 g rotem Phosphor aus einem Tropftrichter langsam 200 g Brom hinzufließen. Sobald sich die Mischung auf etwa 70° erwärmt hat, erfolgt eine plötzliche, heftige Reaktion. Ist diese einmal im Gange, so verläuft sie ohne Schütteln völlig gleichmäßig. Das entweichende Gemisch von Brommethyl, Bromwasserstoff, sowie mitgerissenem Brom und Alkohol passiert zunächst eine leere, mit Tubus und Hahn versehene Vorlage, die den mitgerissenen Alkohol zurückhält und ferner ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeiten in den Reaktionskolben verhindert, sodann Waschflaschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge, wo Bromwasserstoff und Brom fast vollständig abgegeben werden, und endlich einen Trockenturm mit festem Kali und zwei U-Röhren mit Chlorkalzium. Das reine Brommethyl verdichtet sich in einem Schlangenkühler, der von einer Eis-Kochsalz-Kältemischung umgeben ist, und wird in einem mit festem Kohlendioxyd gekühlten Kölbchen aufgefangen. Auf diese Weise erhält man in $1^3/_4$ Stunden 106 g völlig klares, farbloses Methylbromid.

---

[1]) Jacobi und Merling, A. 278, 11 (Fußnote) (1894).

[2]) de Vrij, J. 10, 441 (1857); siehe L. Gattermann, Die Praxis des org. Chem., 9. Aufl., 1909, S. 109.

[3]) Steinkopf und Frommel, B. 38, 1865 (1905).

2. Ebenso wie alkoholisches Hydroxyl wird auch das Hydroxyl in Karboxylgruppen mit Hilfe von Brom und amorphem Phosphor leicht durch Brom ersetzt[1]) (vgl. 2. Bd. 579):

$$3R \cdot CH_2 \cdot COOH + P + 5Br = 3R \cdot CH_2 \cdot COBr + HPO_3 + 2HBr$$

Da jedoch die so entstandenen Säurebromide sehr glatt mit Brom weiter in der Weise reagieren, daß ein $\alpha$-Wasserstoffatom gegen das Halogen substituiert wird, gelangt man auf diese Weise leicht zu den $\alpha$-bromierten Säurebromiden (I) und, da diese schon durch bloßes Eintropfenlassen in kaltes oder warmes Wasser hydrolysierbar sind, zu *$\alpha$-Brom-fettsäuren* (II):

$$\text{I.}\ R \cdot CH_2 \cdot COBr + 2Br = R \cdot CHBr \cdot COBr + HBr$$

$$\text{II.}\ R \cdot CHBr \cdot COBr + H_2O = R \cdot CHBr \cdot COOH + HBr$$

Abbildung 28. Apparat zur Darstellung von Monobrom-methan (Brommethyl). (Siehe S. 1099.)

Dieses **Verfahren, $\alpha$-Brom-fettsäuren darzustellen,** stammt von Hell[2]) und wurde namentlich von Volhard[3]) bis ins einzelne ausgearbeitet. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Nach dieser „Hell-Volhard-Zelinskyschen Methode“ können auch Aminosäuren, deren Aminogruppe durch Acyle geschützt ist, bromiert

[1]) Gal, A. 129, 53 (1864).

[2]) Hell und Twerdomedoff, B. 22, 1745 (1889); Hell und Jordanoff, B. 24, 938 (1891); Hell und Sadomsky, B. 24, 2390 (1891).

[3]) Volhard, A. 242, 141 (1887); vgl. auch Zelinsky, B. 20, 2026 (1887); Auwers und Bernhardi, B. 24, 2209 (1891); Auwers und Imhäuser, B. 24, 2233 (1891).

werden[1]), ferner Phtalimido-fettsäuren, wie Phtalyl-$\beta$-alanin[2]) ($\beta$-Phtalimido-propionsäure):

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH.$$

Phtalyl-$\beta$-alanin — $\beta$-Phtalimido-$\alpha$-brom-propionsäure

## b) Phosphor-tribromid.

Die Arbeitsweise, mit fertigem Phosphor-tribromid zu bromieren, wird seltener angewendet als die soeben beschriebene Methode mit elementarem Brom und rotem Phosphor. Sie ist dem analogen Chlorierungsverfahren (S. 1079) sehr ähnlich.

Die Darstellung von *Benzoylbromid*[3]) vollzieht sich z. B. in der Weise, daß man trockene, feingepulverte Benzoësäure (3 Mol.) mit Phosphor-tribromid (2 Mol.) am Rückflußkühler erwärmt.

Auch in aliphatischen Alkoholen kann die Hydroxylgruppe mittels Phosphor-tribromids in guter Ausbeute gegen Brom ausgetauscht werden[4]).

Weinsäure-diäthylester wird durch Phosphor-tribromid in *l-Brom-äpfelsäure-ester* übergeführt.

**Darstellung von l-Brom-äpfelsäure-diäthylester[5]).**

$$\begin{array}{l} CHOH \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CHOH \cdot COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHBr \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CHOH \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Man mischt 50 g Weinsäure-diäthylester mit 50 g Chloroform, setzt vorsichtig 110 g Phosphor-tribromid, das mit 100 g Chloroform verdünnt ist, hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Man engt dann das Chloroform auf dem Wasserbade ein, wäscht es mit Wasser, trocknet es mit Chlorkalzium und fraktioniert es im Vakuum. Unter 12—15 mm Druck geht der Äpfelsäure-ester bei 165—168° über.

## c) Phosphor-pentabromid.

Der Anwendungskreis von Phosphor-pentabromid beim Halogenieren ist weit kleiner als der von Phosphor-pentachlorid (vgl. S. 1081 ff.). Die Arbeitsweise ist aber ungefähr die gleiche.

Phosphor-pentabromid wurde z. B. angewendet, um Äpfelsäure-dimethylester in *d-Brom-bernsteinsäure-dimethylester* überzuführen[6]):

$$\begin{array}{l} CHOH \cdot COOCH_3 \\ | \\ CH_2 \quad \cdot COOCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHBr \cdot COOCH_3 \\ | \\ CH_2 \quad \cdot COOCH_3 \end{array}$$

Die Reaktion geht vor sich, wenn man die Lösung des Esters in Chloroform mit Phosphor-pentabromid versetzt und die Mischung nach dem Nachlassen der Bromwasserstoffentwicklung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

---

[1]) Emil Fischer und Zemplén, B. 42, 1022 (1909); vgl. auch v. Braun, B. 42, 842 (1909).
[2]) Gabriel, B. 40, 2647 (1907); vgl. auch: Derselbe, B. 41, 246, 247, 514, 2016 (1908).
[3]) Claisen, B. 14, 2474 (1881).
[4]) Menschutkin, Ж. 31, 43; C. 1899, I, 1066.
[5]) Walden, B. 28, 1292 (1895). [6]) Walden, B. 28, 1291 (1895).

**Darstellung von α-Brom-chinolin.** Um α-Oxy-chinolin (Karbostyril) (I) in *α-Brom-chinolin* (II) umzuwandeln, mengt man das Karbostyril mit 3 Teilen frisch bereitetem Phosphorpentabromid innig und erhitzt das Gemisch drei bis vier Stunden unter Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd auf 120—130° [1]):

I. N OH ⟶ II. N Br

Ferner hat das Phosphor-pentabromid zur Aufspaltung zyklischer Basen Anwendung gefunden [2]).

# IV. Jodieren.

## Vorbemerkung.

Wie aus den vorigen Abschnitten ersichtlich ist, zeigen unter den Methoden, die zur Einführung von Halogen in organische Substanzen dienen, die Chlorierungs- und die Bromierungsmethoden viele Analogien miteinander und sind größtenteils sogar identisch.

Die Fluorierungsmethoden nehmen dagegen eine deutliche Ausnahmestellung ein, entsprechend der Sonderstellung, die das weit reaktionsfähigere Fluor den übrigen Halogenen gegenüber einnimmt.

Auch die Methoden, deren man sich bedient, um das andere Endglied in der Reihe der Halogene, das Jod, in organische Verbindungen einzuführen, unterscheiden sich nicht unwesentlich von den Chlorierungs- und Bromierungsmethoden, wenn auch nicht in so ausgeprägtem Maße wie die Methoden der Fluorierung [3]).

Der Grund hierfür liegt in der chemischen Trägheit des Jods im Vergleich zu seinen Artgenossen. Infolge der geringen Haftintensität des Jods einerseits am Kohlenstoff, andererseits am Wasserstoff, ist eine glatte, direkte Substitution von Wasserstoff durch **elementares Jod** nur in Ausnahmefällen möglich [4]); denn solche Substitutionen sind umkehrbare Reaktionen, deren rückläufiger Gang unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen vielfach überwiegt, z. B.:

$$CH_3 \cdot COOH + 2\,J \rightleftarrows CH_2J \cdot COOH + HJ$$

Die gebildete Jodwasserstoffsäure wirkt also der Jodierung entgegen, indem sie — im Sinne der Gleichung von rechts nach links — das entstandene Jodsubstitutionsprodukt wieder dehalogeniert (vgl. das Kapitel „Reduktion“, 2. Bd. 199 f. u. a. a. O.). Aus diesem Grunde verlaufen derartige Jodierungsprozesse im allgemeinen nur dann glatt, wenn für die chemische Bindung des Jodwasserstoffs (durch Alkalilauge,

[1]) Claus und Pollitz, J. pr. 41, 41 (1890).

[2]) Vgl. z. B. J. v. Braun, B. 37, 3210 (1904); v. Braun und Steindorff, B. 38, 2339 (1905); v. Braun und Beschke, B. 39, 4119 (1906).

[3]) Vgl. z. B. A. W. Hofmann, A. 67, 61 (1848).

[4]) Siehe A. W. Hofmann, A. 67, 64 (1848).

Alkalikarbonate od. dgl.) oder für seine Rückverwandlung in Jod durch Oxydationsmittel gesorgt wird.

Bei der Jodierung organischer Basen, wie Anilin, übernimmt dieses selbst die jodwasserstoffbindende Aufgabe, so daß es sich erübrigt, eine anorganische Base hinzuzufügen (vgl. unten und die folgende Seite).

Katalysatoren werden beim Jodieren kaum benutzt.

Die Einführung von Jod mittels **Jodverbindungen** geschieht dagegen in ähnlicher Weise wie beim Chlorieren und Bromieren, ebenso die Anlagerung des Halogens an ungesättigte Körper.

Die Jodierungsmethoden lassen sich mithin in drei Kapiteln behandeln:

A. Jodierung mit elementarem Jod ohne Zusatz eines Oxydationsmittels,

B. die gleiche Arbeitsweise bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels, und endlich

C. die Jodierung mit gebundenem Jod.

## A. Jodierung mit elementarem Jod ohne Zusatz eines Oxydationsmittels.

Jodierungen mit elementarem Jod verlaufen entweder in der Weise, daß Wasserstoff durch Jod substituiert wird, oder daß sich das Halogen an mehrfache Bindungen anlagert.

Um nach beendigter Reaktion überschüssiges Jod aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, kann man dieses an der freien Luft erhitzen oder es mit Wasserdampf destillieren. Ist die Jodierung in einer organischen Flüssigkeit ausgeführt worden, so kann man dieser das Jod durch Schütteln mit wäßriger Jodkaliumlösung entziehen. Meistens wird aber überschüssiges Jod nach chemischen Methoden entfernt, nämlich durch Zusatz von schwefliger Säure (I), Schwefelwasserstoff (II), Alkalien (III), Natrium-thiosulfat (IV) oder metallischem Quecksilber (V):

I. $SO_2 + 2\,H_2O + 2\,J = H_2SO_4 + 2HJ$

II. $H_2S + 2\,J = S + 2\,HJ$

III. $2\,NaOH + 2\,J = NaJ + NaOJ + H_2O$ (vgl. auch S. 1105 u. 1109)

IV. $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$

V. $Hg + J = HgJ$.

### I. Substitution von Wasserstoff durch elementares Jod.

#### 1. Jodierung mit festem Jod.

1. Versetzt man wasserfreies Anilin nach und nach mit seinem anderthalbfachen Gewichte festem Jod, so bildet sich neben geringen Mengen anderer Verbindungen vorzugsweise *jodwasserstoffsaures p-Jod-anilin* [1]:

$C_6H_5 \cdot NH_2 \longrightarrow J \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HJ$

[1]) A. W. Hofmann, A. 67, 65 (1848).

2. Gewöhnlich löst man aber beim Jodieren mit festem Jod zum Zweck der Wasserstoffsubstitution die Substanz in Alkalilauge (s. oben S. 1103).

**Darstellung von 3,5-Dijod-tyrosin (Jodgorgosäure) (II) aus Tyrosin (I)[1]):**

I. $HO\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ ⟶ II. $HO\text{-}C_6H_2J_2\text{-}CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

Man löst 3—5 g l-Tyrosin in 50 bez. 70 ccm Normal-Kalilauge, kühlt die Lösung auf 0° ab und fügt unter Einhaltung dieser Temperatur in kleinen Portionen und unter kräftigem Umschütteln gepulvertes Jod (4 Mol.) hinzu. Die ganze Masse erstarrt zunächst bald zu einer Gallerte, die auf weiteren Jodzusatz und ferneres Schütteln kristallinisch wird. Den kristallinisch gewordenen Niederschlag saugt man ab und wäscht ihn mit auf 0° abgekühltem Wasser, bis dieses klar abläuft. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und mit Jod weiter behandelt, bis die theoretisch verlangten 4 Moleküle eingetragen sind. Der hellgraue Niederschlag wird durch Lösen in verdünnter Lauge und Fällen mit Essigsäure gereinigt und dann umkristallisiert. Ausbeute quantitativ.

## 2. Jodierung mit Jod in statu nascendi.

1. Um Jod im Entstehungszustande auf organische Substanzen einwirken zu lassen, setzt man zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der organischen Verbindung eine wäßrige Lösung der berechneten Mengen Alkalijodid + Alkalijodat[2]):

$$\underbrace{5NaJ}_{1110,0\ NaJ + 4aq} + \underbrace{NaJO_3}_{197,92\ NaJO_3\ (wasserfrei)} + \underbrace{3H_2SO_4}_{294,3} = 3Na_2SO_4 + 3H_2O + \underbrace{6J}_{761,5}$$

$$\underbrace{5KJ}_{830,1} + \underbrace{KJO_3}_{214,02} + \underbrace{3H_2SO_4}_{294,3} = 3K_2SO_4 + 3H_2O + \underbrace{6J}_{761,5}$$

**Darstellung von Jod-naphtalinsäure[3]).** (Oxy-naphtochinon, O, O, OH) ⟶ (O, O, OH, J)

Man versetzt eine bei 50° gesättigte Lösung von Oxy-naphtochinon in Eisessig mit der nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure und dann unter Umschütteln portionsweise mit der gemischten wäßrigen Lösung der theoretischen Menge Jodnatrium und Natriumjodat. Das anfangs ausgeschiedene Jod verschwindet fast momentan, und die Jod-naphtalinsäure scheidet sich aus. Der Rest wird durch Wasserzusatz gefällt, der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert.

Es ist dies ein Beispiel dafür, daß auch direkte Substitution von Wasserstoff durch Jod erfolgen kann, ohne daß eine Base zur Bindung der gebildeten Jodwasserstoffsäure zugesetzt worden wäre.

2. Eine zweite Methode, Jod erst im Reaktionsgemisch entstehen zu lassen, besteht darin, daß man die alkalische Lösung der Substanz mit einer frisch bereiteten Lösung von Jod in Alkalilauge zusammenbringt und dann die Mischung ansäuert. Jod löst sich in Alkalilauge zunächst unter Bildung von Alkali-hypojodit (I), das aber je nach der Konzentration der

---

[1]) Wheeler und Jamieson, Am. 33, 365; C. 1905, I, 1388; vgl. aber auch Abderhalden und Guggenheim, B. 41, 1238 (1908) und Oswald, H. 59, 321 (1909).

[2]) Vgl. Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Ch., 7. Aufl., 1909, Bd. 1, Abt. 2, S. 360.

[3]) Kehrmann und Mascioni, B. 28, 346 (1895); — Vgl. auch Kehrmann und Tiesler, J. pr. [2] 40, 487 (1889).

Lösung, der Temperatur usw. mehr oder weniger rasch in Alkalijodat übergeht (II):

$$\text{I}\quad 2\,KOH + 2\,J = KJO + KJ + H_2O \quad \text{und}$$
$$\text{II}\quad 3\,KJO = KJO_3 + 2\,KJ$$

Beim Ansäuern derartiger alkalischer Jodlösungen scheidet sich das Jod dann entweder nach den S. 1104 gegebenen Gleichungen oder — bei frisch bereiteten Lösungen — nach folgender Gleichung aus:

$$KJO + KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,J + H_2O$$

Außerdem kann Jod auch längere Zeit ungebunden in Alkalilauge gelöst bleiben (vgl. S. 1109).

Ob daher bei Jodierungen mit Jod in alkalischer Lösung hauptsächlich gelöstes Jod oder Alkali-hypojodit oder Alkali-jodat oder endlich naszierendes Jod der jodierende Faktor ist, wird in erster Linie von den eingehaltenen Versuchsbedingungen abhängen.

Die **Arbeitsweise** erhellt aus folgendem Beispiel.

**Darstellung von Monojod-thymol**[1] (1-Methyl-4-isopropyl-6-jod-phenol):

$CH_3$ / OH / CH / $CH_3$ $CH_3$ ⟶ $CH_3$ / J / OH / CH / $CH_3$ $CH_3$

Man läßt 75 T. Thymol zu einer Lösung von 127 T. Jod in 600 T. Natronlauge und 2000 T. Wasser zufließen und säuert an. Das Monojod-thymol fällt aus und wird aus Ligroïn umkristallisiert.

3. Eine dritte Methode, Jod in statu nascendi auf organische Substanzen zur Einwirkung zu bringen, besteht darin, daß man Jodschwefel und Salpetersäure anwendet (vgl. auch unter Bromieren, S. 1096); Schwefeljodür ($S_2J_2$) wird schon durch eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 beim Erwärmen gespalten[2]. Diese Methode bewährt sich besonders bei gemischt-aromatischen Verbindungen; diese werden direkt im Kern jodiert, ohne daß die Seitenkette angegriffen wird, und zwar entstehen nur Monojodderivate. Der Reaktionsmechanismus ist entweder so zu deuten, daß das Jod neben dem im Entstehungszustande befindlichen und durch die Salpetersäure in Schwefelsäure übergehenden Schwefel jodierend wirkt, oder daß die fertig gebildete Schwefelsäure (Iuvaltasches Halogenierungsverfahren, siehe S. 1111) und Salpetersäure zusammen mit dem naszierenden Jod eine halogenierende Wirkung ausübt.

**Darstellung von Jod-metaxylol**[3]. $CH_3$ / $CH_3$ ⟶ $CH_3$ / $CH_3$ / J. Man löst 10 g m-Xylol in 80 ccm Benzin (spez. Gewicht 0,7) und erwärmt die Lösung mit 20 g gepulvertem Jodschwefel und 120 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,34 auf dem Wasserbade drei bis vier Stunden. Dann verdampft man das entjodete Benzin. Das Jod-xylol destilliert man mit Wasserdämpfen über und fraktioniert es über Kali. Ausbeute: 75 % der Theorie.

---

[1]) Kalle & Co., D.R.P. 107509; Frdl., 5, 745. — Siehe auch: Dannenberg, M. 24, 67 (1903). [2]) Edinger und Goldberg, B. 33, 2875 (1900).

[3]) Edinger und Goldberg, B. 33, 2875 (1900) 2878.

### 3. Jodierung mit gelöstem Jod.

Als Lösungsmittel für Jod wird hauptsächlich wäßrige Jodkaliumlösung, ferner Methyl- oder Äthylalkohol benutzt. Seltener finden andere organische Lösungsmittel, wie Äther[1]), Aceton[2]), Chloroform[3]), Benzol[4]), Schwefelkohlenstoff u. a. Anwendung.

#### a) Jodierung mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung.

Jod in wäßriger Jodkaliumlösung reagiert bei Gegenwart von Natronlauge besonders glatt mit Phenolen unter Substitution von Wasserstoff gegen Jod[5]).

Es bildet sich hierbei z. B. aus Phenol *Trijod-phenol*, aus Kresol *Trijod-kresol*.

Die Reaktion verläuft unter geeigneten Bedingungen quantitativ und kann daher zur **Bestimmung von Phenolen**[6]) dienen (vgl. 2. Bd. 769).

**Darstellung von Trijod-m-kresol**[7]). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\ (1)\\OH\ (3)\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6HJ_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\ (1)\\OH\ (3)\end{matrix}\right.$. Man löst 76,2 T. Jod in 76,2 T. Jodkalium und 200 T. Wasser und ferner 10,8 T. m-Kresol in 36 T. Natronlauge von 40 Bé und 5000 T. Wasser und läßt die Jodlösung unter Umrühren zu der Kresollösung hinzulaufen. Nach einiger Zeit filtriert man den ausgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und kristallisiert ihn aus Alkohol um.

Nach neueren Untersuchungen von Bougault[8]) entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Phenol, Salizylsäure und p-Oxybenzoësäure in Gegenwart von Alkalien oder Alkalikarbonaten *Tetrajod-diphenylen-dioxyd*: $C_6H_2J_2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle C_6H_2J_2$, ein in Wasser, in wässerigen alkalischen und sauren Lösungen und in den meisten organischen Lösungsmitteln (außer in Schwefelkohlenstoff) vollkommen unlöslicher Körper, der sich vorzüglich für die Bestimmung und Trennung der Salizylsäure von anderen organischen Säuren, besonders von Benzoësäure und Zimtsäure eignet.

**Trennung eines Gemisches von 0,1 g Salizylsäure und 0,3 g Benzoësäure.** Man setzt 1 g wasserfreie Soda hinzu, löst das Ganze in 50 ccm Wasser, fügt einen Überschuß von Jod-Jodkaliumlösung hinzu, erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und beendet dann die Reaktion durch zehn Minuten langes Erhitzen am Rückflußkühler. Hierauf nimmt man den Überschuß an Jod durch einige Tropfen Natriumsulfitlösung fort, sammelt den Niederschlag in einem mit Asbest beschickten tarierten Goochtigel, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. Aus dem Filtrat kann man die Benzoësäure durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern erhalten.

Läßt man eine wäßrige Lösung von Jod und Kaliumjodid in n/2-Kaliumhydroxydlösung eintropfen und leitet gleichzeitig einen starken Acetylenstrom in die Lösung, so erhält man in fast theoretischer Ausbeute *Dijod-acetylen*[9]):

$$CH \vdots CH \longrightarrow CJ \vdots CJ$$

---

[1]) Vgl. z. B. C. Liebermann, A. 135, 273 (1865).

[2]) Biltz und Küppers, B. 37, 4413, Fußnote (1904).

[3]) Comstock und Kleeberg, Am. 12, 493; B. 23, Ref. 659 (1890). — Bruck, B. 24, 4120 (1891).

[4]) E. Erdmann und H. Erdmann, B. 38, 237 (1905).

[5]) Messinger und Vortmann, B. 22, 2312 (1889).

[6]) Messinger und Vortmann, B. 23, 2753 (1890); Kossler und Penny, H. 17, 117 (1893).

[7]) Kalle & Co., D.R.P. 106504; Frdl., 5, 744.

[8]) Bougault, Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrungs- u. Genußm. 18, 700 (1909).

[9]) Biltz u. Küppers, B. 37, 4415 (1904). — Vgl. auch Biltz, B. 30, 1202 (1897).

Es sei hier auch erwähnt, daß Dijod-acetylen in siedender Toluollösung glatt zwei Atome Jod addiert und in das als geruchloses Antiseptikum wichtige *Tetrajod-äthylen* („Dijodoform") übergeht:

$$CJ \vdots CJ \longrightarrow CJ_2 : CJ_2$$

2. In ähnlicher Weise, aber in Gegenwart von Boraxlösung an Stelle der Natronlauge, gelingt die Jodierung von Phenolphtaleïn (I) zu *Tetrajodphenol-phtalein*[1]) (II):

$$\text{I. } C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \langle {C_6H_3 \cdot OH \atop C_6H_3 \cdot OH} \\ CO \end{matrix} \right\rangle O \longrightarrow \text{II. } C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \langle {C_6HJ_2 \cdot OH \atop C_6HJ_2 \cdot OH} \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$$

3. Um Jod in Eiweiß einzuführen, wendet man ebenfalls Jod-Jodkaliumlösung an. Zur Bindung der entstehenden Jodwasserstoffsäure setzt man dem Reaktionsgemisch Ätznatron, Ätzkali, Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Magnesiumkarbonat oder dgl. hinzu[2]).

4. Auch im Pyrrolkern läßt sich mit Hilfe von Jod-Jodkaliumlösung bei Gegenwart von Ätzkali Wasserstoff gegen Jod austauschen. Es bildet sich *Tetrajod-pyrrol* („Jodol")[3]):

$$\begin{matrix} CH : CH \\ | \\ CH : CH \end{matrix} \rangle NH \longrightarrow \begin{matrix} CJ : CJ \\ | \\ CJ : CJ \end{matrix} \rangle NH$$

5. Endlich können nach ähnlichen Methoden auch Indole (I) und Imidazole (II) im Kern jodiert werden[4]).

I. Indol (Benzolring mit ankondensiertem Ring: —CH, ‖CH, NH)

$$\text{II. } \begin{matrix} HC{-}{-}N \\ \| \\ HC{-}HN \end{matrix} \rangle CH$$

Imidazol

Versuche, Indole in organischen Lösungsmitteln zu jodieren, ergaben nur schmierige Massen. Dagegen führt die Jodierung in sehr hoher wäßriger Verdünnung und bei gewöhnlicher Temperatur so glatt zum *β-Jod-indol*, daß sich Indol mit einer Standard-Jodlösung titrimetrisch quantitativ bestimmen läßt. Am reinsten erhält man das Jod-indol, wenn man in Gegenwart von Alkalilauge arbeitet.

**Darstellung von β-Jod-indol[3]):** (Benzolring mit ankondensiertem Ring: —C · J, ‖CH, NH)

Man löst 0,5 g kristallisiertes Indol in 1000 ccm Wasser, setzt zu der filtrierten klaren Lösung 10 ccm einer 10 %igen Kalilauge und läßt unter stetem Rühren tropfenweise so lange von einer $^n/_{10}$- bis $^n/_{100}$-Jod-Jodkaliumlösung einlaufen, als die einfallenden Tropfen noch eine milchige Trübung hervorrufen. Diese verschwindet bald wieder, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung silberglänzender kleiner Blättchen des gebildeten Jod-indols.

Dagegen erhält man infolge einer Oxydationswirkung des Jods aus Indol neben dem β-Jod-indol bis zu 40 % *Indigo*, wenn man bei Gegenwart von viel überschüssigem Natriumbikarbonat arbeitet und das Jod ($^n/_{10}$-Lösung) sehr langsam zum Reaktionsgemisch fügt.

---

[1]) Classen und Löb, B. 28, 1609 (1895).
[2]) Vgl. z. B. F. Hofmeister, H. 24, 159 (1898); Oswald, H. 58, 290 (1908/09).
[3]) Ciamician und Silber, B. 18, 1766 (1885) und D.R.P. 35130; Frdl., 1, 122.
[4]) Pauly und Gundermann, B. 41, 3999 (1908); Pauly, B. 43, 2243 (1910).

Jodiert man Imidazol in 4%iger wäßriger Verdünnung bei Gegenwart von 10%iger verdünnter Natronlauge mit einer $^{n}/_{10}$-Jod-Jodkaliumlösung, so erhält man in quantitativer Ausbeute *Trijod-imidazol*[1]:

$$\begin{matrix} J\cdot C - N \\ \| \\ J\cdot C - HN \end{matrix} \!\!> C\cdot J.$$

### b) Jodierung mit alkoholischer Jodlösung.

Methylalkohol ist indifferenter gegen Jod als Äthylalkohol und eignet sich daher besser als dieser als Lösungsmittel bei Jodierungen[2].

**Darstellung von $\alpha$-Jod-acetessigester[3]:**

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CHJ \cdot COOC_2H_5.$$

Man löst den Acetessigester in Normal-Natronlauge, verdünnt die Lösung mit dem dreifachen Volumen Eiswasser, läßt die methylalkoholische Jodlösung hinzufließen und gibt dann noch einmal die gleiche Menge Wasser und etwas Soda bis zur Entfärbung hinzu. Der Jodester sammelt sich am Boden des Gefäßes als farbloses, schweres Öl an.

## II. Addition von Jod an mehrfache Bindungen.

(Vgl. 2. Bd. 630 und 666.)

Für die Anlagerung von Jod an ungesättigte Körper kommen die gleichen Lösungsmittel für das Jod in Betracht wie für die Substitution von Wasserstoff durch das Halogen (siehe oben S. 1106).

Die Addition von Jod verläuft im allgemeinen träger als die von Chlor oder Brom in analogen Fällen.

### 1. Jodierung mit festem Jod.

Tolan geht beim Erhitzen mit festem Jod bis zu dessen Schmelzpunkt in *Tolan-dijodid* über.

**Darstellung von Tolan-dijodid[4].** $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CJ : CJ \cdot C_6H_5$. Man erhitzt ein trockenes Gemisch von Tolan und Jod bis zum Schmelzpunkt des Jods (114°), laugt die kristallinisch erstarrte Schmelze zuerst mit kaltem Chloroform aus, um das unveränderte Tolan und Jod zu entfernen, und kristallisiert den Rückstand aus viel siedendem Chloroform um.

### 2. Jodierung mit gelöstem Jod.

Wie für die Substitution von Wasserstoff durch Jod (siehe oben S. 1106ff.), so wird auch für Anlagerungsreaktionen das Jod meist in wäßriger Jodkaliumlösung oder in Alkohol gelöst.

### a) Jodierung mit wäßriger Jod-Jodkaliumlösung.

Mit Hilfe einer wäßrigen Lösung von Jod in Jodkalium gelingt z. B. die Anlagerung zweier Atome Jod an die $\gamma$-Oxy-tetrolsäure ($\gamma$-Oxy-methyl-acetylen-karbonsäure)[5]:

$$CH_2OH \cdot C \equiv C \cdot COOH \rightarrow CH_2OH \cdot CJ = CJ \cdot COOH.$$

---

[1] Pauly und Gundermann, B. 41, 3999 (1908).
[2] Lobry de Bruyn, B. 26, 272 (1893).
[3] Brühl, B. 36, 1731 (1903).
[4] Emil Fischer, A. 211, 233 (1882).
[5] Lespieau und Viguier, C. r. 148, 419; C. 1909, I, 1154.

### b) Jodierung mit alkoholischer Jodlösung.

Zur Anlagerung von Jod an Äthylen und an Acetylen können alkoholische Jodlösungen benutzt werden.

**Darstellung von Dijod-äthan**[1]. $CH_2 : CH_2 \rightarrow CH_2J \cdot CH_2J$. Man sättigt einen Brei von Jod und absolutem Alkohol unter fortwährendem Umschütteln und unter wiederholtem Zusatz von Jod mit Äthylengas (über dessen Darstellung siehe 2. Bd. 619) und erwärmt auf 65°. Die von der entstandenen Kristallmasse abgegossene Jodlösung versetzt man von neuem mit Jod und behandelt sie wiederum mit Äthylen. Das Äthylenjodid ist nach dem Waschen mit kaltem Alkohol rein.

Acetylen geht bei ähnlicher Behandlung in absolut äthylalkoholischer Lösung in *Dijod-äthylen* über[2]: $CH \vdots CH \rightarrow CHJ : CHJ$.

### c) Jodierung mit benzolischer Jodlösung.

Gleichzeitig Anlagerung von Jod und Substitution von Wasserstoff durch Jod findet statt, wenn man auf Acetylen in statu nascendi (Kalziumkarbid + Wasser; vgl. 2. Bd. 659) Jod in benzolischer Lösung einwirken läßt[3]:

$$CH \vdots CH \rightarrow CJ_2 : CJ_2.$$

### 3. Jodierung und gleichzeitige Chlorierung mit Chlorjod (Hüblsche Jodzahl).

(Siehe 2. Bd. 630.)

## B. Jodierung mit elementarem Jod bei Gegenwart eines Oxydationsmittels.

### Vorbemerkung.

Wie S. 1103 erwähnt, setzt man bei Substitutionen von Wasserstoff durch elementares Jod Oxydationsmittel zum Reaktionsgemisch, um die entstehende Jodwasserstoffsäure wieder in Jod zurückzuverwandeln und so ihre dehalogenierende Wirkung zu verhindern.

Bei den im vorigen Kapitel behandelten Jodierungen mit Jod, die meist in Gegenwart von Alkalilauge stattfanden, wirkt diese wahrscheinlich nicht bloß als Base jodwasserstoffbindend, sondern ihr kommt wohl auch die Rolle zu, mit noch freiem Jod ein Oxydationsmittel, nämlich Alkali-hypojodit bez. -jodat, zu erzeugen[4]:

$$J_2 + 2\,NaOH = NaJ + NaJO + H_2O$$

und (da NaJO leicht in NaJ und $NaJO_3$ zerfällt):

$$3\,J_2 + 6\,NaOH = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O.$$

Jedoch kann Jod auch bei überschüssigem Alkalihydroxyd teilweise ungebunden bleiben; besonders ist es bei Gegenwart von viel Alkalijodiden weit resistenter gegen die Einwirkung von Alkalilauge[5] (vgl. auch oben S. 1105).

---

[1] Semenoff, J. 17, 483 (1864); Baumstark, B. 7, 1172 (1874).

[2] Biltz, B. 30, 1207 (1897). [3] E. und H. Erdmann, B. 38, 237 (1905).

[4] Vgl. z. B. Die Darstellung von Dijod-acetylen aus Acetylen, Biltz und Küppers, B. 37, 4415 (1904); siehe auch Biltz, B. 30, 1202 (1897).

[5] Die Literatur über diese recht komplizierten, aber auch praktisch wichtigen Verhältnisse siehe in Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl. (1909), Bd. 1, Abt. 2, S. 341–342.

Als Oxydationsmittel, die man vorteilhaft bei Jodierungen mit freiem Jod verwendet, kommen hauptsächlich Jodsäure, Quecksilberoxyd und rauchende Schwefelsäure in Betracht. Natürlich setzt man diese Oxydationsmittel nur dann bei der Halogenierung mit elementarem Jod hinzu, wenn Wasserstoff durch das Halogen substituiert werden soll, wenn also das Auftreten von Jodwasserstoff zu erwarten ist.

## 1. Jod und Jodsäure.

Jodsäure wirkt auf Jodwasserstoff nach folgender Gleichung ein:

$$5\,HJ + HJO_3 = 6\,J + 3\,H_2O.$$

Es entsteht also neben Jod als einziges Reaktionsprodukt Wasser, so daß die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch den Zusatz des Oxydationsmittels kaum erschwert wird.

Erhitzt man Benzol, Jod und Jodsäure in zugeschmolzener Röhre auf 200—240°, so bildet sich hauptsächlich *Monojod-benzol,* daneben auch *Di-* und *Trijod-benzol* [1]).

Noch leichter scheint mit Jod und Jodsäure die Jodierung von alkylsubstituiertem Benzol zu erfolgen, z. B. von Mesitylen (1,3,5-Trimethyl-benzol)[2]) und von Äthyl-benzol [3]).

**Darstellung von Jod-mesitylen** [3]):

Mesitylen (Benzolring mit $CH_3$ in 1,3,5) ⟶ Monojod-mesitylen. (Benzolring mit $CH_3$ in 1,3,5 und J)

Man versetzt 6 g Mesitylen mit 6 g Jod und 25 ccm Eisessig, fügt eine Lösung von 2 g Jodsäure in 5 ccm Wasser hinzu, erwärmt die Mischung unter lebhaftem Schütteln über freier Flamme ca. 15 Minuten, versetzt dann mit Wasser und Bisulfitlösung und kühlt das sich abscheidende farblose Öl mit Eis. Es erstarrt zu Kristallen, die man abfiltriert. Ausbeute: 10 g Jod-mesitylen.

Auf ähnliche Weise kann Tetronsäure (I) in ihr Monojod-Substitutionsprodukt (II) übergeführt werden [4]):

$$\text{I. } O\begin{cases} CH_2 \cdot C(OH) \\ \qquad\quad \| \\ CO \cdot CH \end{cases} \longrightarrow \text{II. } O\begin{cases} CH_2 \cdot C(OH) \\ \qquad\quad \| \\ CO \cdot CJ \end{cases}$$

In manchen Fällen übt Jodsäure unerwünschte Nebenwirkungen aus. Es führt z. B. in siedender wäßriger Lösung Malonsäure in *Di-* und *Trijod-essigsäure* über. Um *Dijod-malonsäure* zu erhalten, muß man in kalter ameisensaurer Lösung arbeiten.

**Darstellung von Dijod-malonsäure** [5]). $CH_2(COOH)_2 \rightarrow CJ_2(COOH)_2$. Man schüttelt 10 g feingepulverte Malonsäure mit 19,6 g feingepulvertem Jod, 6,8 g Jodsäure und 50 g Ameisensäure (spez. Gewicht 1,2) 48 Stunden in einer Stöpselflasche auf der Maschine, saugt dann die entstandene kristallinische Ausscheidung scharf ab, wäscht sie mit wasserfreier Ameisensäure und trocknet auf Ton. Bei gelindem Erwärmen verdunstet das beigemengte Jod. Ausbeute: 16—20 g Dijod-malonsäure.

---

1) Kekulé, A. 137, 162 (1866).
2) Klages und Liecke, J. pr. [2] 61, 311 (1900).
3) Klages und Storp, J. pr. [2] 65, 564 (1902).
4) L. Wolff und Fertig, A. 312, 165 (1900).
5) Willstätter, B. 35, 1377 (1902).

### 2. Jod und Quecksilberoxyd.

Mit Hilfe eines Zusatzes von Quecksilberoxyd läßt sich z. B. Mesitylen in *Monojod-mesitylen*[1]) (I) überführen (siehe auch oben S. 1110), ferner Durol (1,2,4,5 - Tetramethyl-benzol) in *Monojod-durol* (1,2,4,5 - Tetramethyl-6-jod-benzol)[2]) (II).

I. Jod-mesitylen (Benzolring mit $CH_3$, J, $CH_3$, $CH_3$)

II. Jod-durol (Benzolring mit $CH_3$, J, $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$)

Auch in der Thiophengruppe hat diese Jodierungsmethode Anwendung gefunden.

**Darstellung von α-Jod-thiophen**[3]):

$$\begin{matrix} CH:CH \\ | \\ CH:CH \end{matrix} \!\!>\! S \longrightarrow \begin{matrix} CH:CH \\ | \\ CH:CJ \end{matrix} \!\!>\! S$$

Man trägt in ein Gemisch von etwa 40 g gelbem Quecksilberoxyd und 25 g reinem Thiophen, das sich in einem mit weitem Steigrohr versehenen Kolben befindet, allmählich durch das Steigrohr Jod ein, saugt am Schluß der Operation vom Jodquecksilber ab, schüttelt mehrmals mit Äther aus und destilliert nach dessen Verdunsten den Rückstand im Vakuum. Das Jodquecksilber ist in Äther etwas löslich, übt aber bei der Destillation im Vakuum keine schädliche Wirkung aus. Unter 15 mm Druck geht das Jod-thiophen konstant bei 73° als wasserhelles Öl über. Ausbeute 40 g Jod-thiophen = 64 % der Theorie.

### 3. Jod und rauchende Schwefelsäure.

(Iuvaltasches Halogenierungsverfahren[4]).)

Rauchende Schwefelsäure oxydiert Jodwasserstoff zu Jod, indem sie selbst in Schwefeldioxyd übergeht. Man verwendet gewöhnlich eine Schwefelsäure von etwa 50 % Anhydridgehalt, indem man die im Handel befindliche feste Pyroschwefelsäure von 80 % Anhydridgehalt schmilzt und zu 100 Teilen der geschmolzenen Säure ca. 55 g käufliche konzentrierte Schwefelsäure setzt[5]).

Nach diesem Verfahren werden z. B. die drei Phtalsäuren in *Tetrajod-phtalsäuren* übergeführt[5]). Wendet man die Methode auf Benzoësäure an, so entsteht *Hexajod-benzol:*

$$C_6H_5 \cdot COOH + 6J + 6SO_3 = C_6J_6 + 3SO_2 + 3H_2SO_4 + CO_2.$$

**Darstellung von Hexajod-benzol**[5]). Man löst 3 g Benzoësäure in 30 g rauchender Schwefelsäure (über deren Gehalt siehe oben), erhitzt die Lösung auf 120° und trägt nach und nach, im Laufe von ungefähr einer halben Stunde, 20 g Jod ein. Dann erhitzt man sechs Stunden auf 180°, gießt die Masse in kaltes Wasser, filtriert, trocknet und entfernt überschüssiges Jod durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Jodierte Benzoësäuren bringt man mittels Alkali in Lösung und kristallisiert das zurückbleibende Hexajod-benzol aus siedendem Nitrobenzol um.

Auch in der Chinolinreihe hat sich das Verfahren bewährt[6]).

---

[1]) Töhl, B. 25, 1522 (1892).
[2]) Töhl, loc. cit.
[3]) Thyssen, J. pr. 65, 5 (1902).
[4]) Iuvalta, D.R.P. 50177; Friedländer, 2, 93.
[5]) Rupp, B. 29, 1631 (1896).
[6]) Edinger und Schumacher, B. 33, 2887 (1900).

## C. Jodierung mit jodhaltigen Verbindungen.

Auch beim Jodieren mit **gebundenem** Jod kommen — ebenso wie bei den analogen Chlorierungs- und Bromierungsverfahren (vgl. S. 1070 und 1095) — zunächst drei verschiedene Reaktionen, die zur Halogenierung führen, in Betracht:

I. die Anlagerung jodhaltiger Verbindungen an ungesättigte Körper (S. 1112/13),

II. die Substitution von Wasserstoff durch Jod (S. 1113 ff.)

und III. die Substitution von Hydroxylgruppen durch das Halogen (S. 1115 ff.). Neu hinzu kommt:

IV. der Austausch von Chlor oder Brom gegen Jod (S. 1117 ff.).

### I. Addition von jodhaltigen Verbindungen an ungesättigte Körper.

(Vgl. 2. Bd. 631 und 638.)

Parallel der analogen Bromierungsmethode (siehe S. 1095) benutzt man zur Anlagerung von jodhaltigen Substanzen an mehrfache Bindungen ausschließlich Jodwasserstoff und unterjodige Säure.

#### 1. Jodwasserstoff [1]).

(Siehe 2. Bd. 631.)

Die Addition von Jodwasserstoff an ungesättigte Verbindungen tritt häufig leichter ein, als dieselbe Reaktion beim Brom- und Chlorwasserstoff (vgl. oben S. 1095 u. 1070). Meist arbeitet man mit wäßriger Jodwasserstoffsäure oder mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig. Auch kann man Jodwasserstoff in statu nascendi einwirken lassen, indem man z. B. Alkalijodid und Salzsäure (oder Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist)[2]) anwendet. Durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Erukasäure wird die *Jod-behensäure* dargestellt, deren Kalziumsalz das therapeutisch gebrauchte *Sajodin* ist.

**Darstellung von Monojod-behensäure[3]):**

$$\underset{\text{Erukasäure}}{\begin{array}{l} CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C \cdot H \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad H \cdot C \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Monojod-behensäure}}{\begin{array}{l} CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CHJ \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH \end{array}}$$

Man erhitzt 20 Teile Erukasäure mit einer bei niedriger Temperatur gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig, die 10—11 Teile HJ (etwas mehr als die berechnete Menge) enthält, im geschlossenen Rohr unter beständigem Schütteln einige Tage auf 60—70°, versetzt dann die Masse mit viel Wasser, reduziert das wenige freie Jod mit schwefliger Säure und kühlt die gesamte Flüssigkeit in Eis ab. Die Jod-behensäure erstarrt hierbei. Man filtriert sie ab, löst sie in Äther, schüttelt sie mit sehr verdünnter schwefliger Säure und destilliert den Äther ab.

Behandelt man ungesättigte Äthylen-Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoff, so lagert sich das Jod nicht an das endständige, sondern an das weniger hydrogenisierte Kohlenstoffatom an[4]). Infolgedessen kann

[1]) Über die Darstellung gasförmigen Jodwasserstoffs siehe 2. Bd. 135.
[2]) Farbenfabr. vorm. F. Bayer & Co., D.R.P. 187822; Friedländer, 8, 968.
[3]) Farbenfabr. vorm. F. Bayer & Co., D.R.P. 180087; Friedländer, 8, 962.
[4]) Vgl. z. B.: Michael, Bd. 39, 2138 (1906).

man durch folgende Reaktionsreihen von primären Alkoholen zu sekundären und tertiären Alkoholen gelangen:

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Propylen}}{CH_3 \cdot CH:CH_2} \rightarrow \underset{\text{Isopropyljodid}}{CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3} \text{ und}$$

$$\underset{\text{Isobutylalkohol}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Isobutylen}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2} \rightarrow \underset{\text{Tert. Butyljodid}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CJ \cdot CH_3} \rightarrow \underset{\text{Tert. Butylalkohol.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH) \cdot CH_3}$$

### 2. Unterjodige Säure (HJO).

(Siehe 2. Bd. 638—639.)

## II. Substitution von Wasserstoff durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen.

Von jodhaltigen Verbindungen dienen zum **direkten** Austausch von Wasserstoff gegen Jod hauptsächlich Chlorjod und Alkalihypojodit, zum Ersatz der Diazoniumgruppe durch Jod (also zur **indirekten** Substitution von Wasserstoff durch das Halogen) Jodwasserstoff (oder ev. Kuprojodid).

Das Jodieren mit Jodschwefel (Schwefeljodür: $S_2J_2$) ist bereits unter „Jodieren mit Jod in statu nascendi" behandelt worden (vgl. S. 1105).

### 1. Chlorjod.

Von den Chlorjod-Verbindungen kann sowohl das Jod-**mono**chlorid (JCl) als auch das Jod-**tri**chlorid ($JCl_3$) zum Austausch von Wasserstoff gegen Jod dienen. Man arbeitet gewöhnlich in Eisessiglösung oder wendet verdünnte Salzsäure als Lösungsmittel an.

***Darstellung von Monochlorjod JCl.*** *Man leitet einen trocknen Chlorstrom über Jod, bis das Gewicht des Jods um etwas weniger als die berechnete Menge zugenommen hat*[1]:

$$\underset{126{,}92}{J} + \underset{35{,}46}{Cl} = \underset{162{,}38}{JCl.}$$

*Das Monochlorjod erstarrt beim Abkühlen nach kurzer Frist zu zollangen, hyazinthroten Nadeln.*

Zum **Jodieren von Aminen** nach Michael und Norten[1]) erhitzt man die das Chlorjod enthaltende Flasche auf dem Wasserbade, leitet gleichzeitig einen kräftigen Luftstrom hindurch und führt diesen dann durch die Lösung des Amins in einer zweiten Flasche. Chlorjod scheint im Luftstrom unzersetzt überzugehen.

So erhält man z. B. *p-Jod-acetanilid,* wenn man Acetanilid in Eisessig löst, die Lösung mit einem Mol.-Gew. Chlorjod behandelt und die Mischung nach längerem Stehen mit viel Wasser fällt[2]).

Auf gleichem Wege läßt sich essigsaures oder salzsaures Anilin in *2,4-Dijod-*[3]) und *2,4,6-Trijod-anilin*[4]) überführen.

In ähnlicher Weise kann p-Nitranilin jodiert werden.

---

[1]) Michael und Norton, B. 11, 108 (1878).

[2]) Michael u. Norton, B. 11, 108 (1878); hier findet sich auch eine Literaturzusammenstellung.

[3]) Michael und Norton, B. 11, 109 (1878).

[4]) Michael u. Norton, B. 11, 111 (1878); vgl. auch Stenhouse, A. 134, 213 (1865).

**Darstellung von o-Jod-p-nitranilin**[1]: (p-Nitranilin, $NH_2$/$NO_2$ → $NH_2$/J/$NO_2$) Man läßt in eine kalt gesättigte Lösung von 10 g p-Nitranilin (1 Mol.) in Eisessig unter stetem Umrühren eine Lösung von 11,77 g Chlorjod (1 Mol.) in Eisessig eintröpfeln. Kurze Zeit darauf gießt man die Lösung in 1 l kochendes Wasser, kocht auf und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert das 2-Jod-4-nitro-anilin aus.

Arbeitet man mit mehr Chlorjod und in der Hitze, so erhält man *2,6-Dijod-4-nitro-anilin*[2].

Um Propionsäure (I) in ihr $\alpha$-Jod-derivat (IV) überzuführen, stellt man zunächst mittels Phosphorpentachlorids in Chloroformlösung das Propionsäure-chlorid (II) dar, das sich, ohne daß es isoliert zu werden braucht, mit Jod-monochlorid zu $\alpha$-Jod-propionsäure-chlorid (III) umsetzt; dieses Säurechlorid wird ebenfalls nicht erst isoliert, sondern gleich mit Wasser zu *$\alpha$-Jod-propionsäure* (IV) verseift[3]:

$$\underset{I}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{II}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl} \rightarrow \underset{III}{CH_3 \cdot CHJ \cdot COCl} \rightarrow \underset{IV}{CH_3 \cdot CHJ \cdot COOH}$$

## 2. Alkali-hypojodit.

Frisch bereitete Lösungen von Jod in Alkalilauge führen Verbindungen von dem Typus: $CH_3 \cdot CO \ldots$ oder $CH_3 \cdot CHOH \ldots$ in *Jodoform* über, indem sich intermediär Trijod-Substitutionsprodukte bilden[4] (vgl. auch S. 1074 den analogen Prozeß der Chloroformdarstellung), z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,KOJ = CH_3 \cdot CO \cdot CJ_3 + 3\,KOH$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CJ_3 + KOH = CH_3 \cdot COOK + CHJ_3$$

Diese Reaktion dient zum qualitativen Nachweis von Aceton, Äthylalkohol, Acetaldehyd usw. und läßt sich auch zur quantitativen Bestimmung u. a. von Alkohol, Aceton[5], Milchsäure[6], die zunächst zu Acetaldehyd oxydiert wird, verwerten[7] (Liebens Jodoformreaktion). Vgl. 2. Bd. 751.

Mittels frisch bereiteter Kalium-hypojoditlösung kann ferner in Salizylsäure ein Atom Jod eingeführt werden.

**Darstellung von 4-Jod-2-oxy-benzoësäure**[8] **(Monojod-salizylsäure)**: (COOH/OH → COOH/OH/J) Man trägt je 1 Mol. Jod und Salizylsäure in genügende Mengen mit Eis versetzter Kalilauge ein, mischt dann die beiden Lösungen miteinander und fügt Kalium-bisulfit hinzu. Beim Eingießen der Mischung in verdünnte und mit Eis versetzte Schwefelsäure scheidet sich Jodsalizylsäure weiß aus. Ohne den Bisulfitzusatz fällt gleichzeitig freies Jod aus.

Die Anwendung von Alkali-hypojodit zur Erzeugung naszierenden Jods siehe oben S. 1104/05.

Alkali-hypojodit in statu nascendi dient im elektrolytischen Bade zur technischen Jodoformdarstellung (vgl. auch oben S. 1075).

---

[1] Willgerodt und Arnold, B. 34, 3344 (1901).
[2] Willgerodt und Arnold, B. 34, 3344 (1901).
[3] Sernow, B. 36, 4393 (1903). [4] Lieben, A. Spl. 7, 218 u. 377 (1870).
[5] Messinger, B. 21, 3366 (1888). [6] Jerusalem, Biochem. Ztschr. 12, 369 (1908).
[7] Vgl. darüber Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen, 2. Aufl., 1909, S. 394.
[8] Lassar-Cohn und F. Schultze, B. 38, 3298 (1905).

**Elektrochemische Darstellung von Jodoform**[1]. Man löst 50 Teile Jodkalium in ca. 300 Teilen Wasser und setzt zu dieser Lösung ca. 30 Teile **Alkohol** von 96%. Diese Lösung wird in einem Gefäß unter fortwährendem Einleiten von Kohlendioxyd in der Wärme elektrolysiert. Das Jodoform scheidet sich dann als kristallinisches Pulver ab. Zur Gewinnung von Jodoform in großen Kristallen löst man das Jodkalium in ca. 20%igem Alkohol und elektrolysiert wie angegeben.

Der Prozeß verläuft nach folgender Gleichung[2]:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + 10J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7HJ.$$

Das wirksame Agens ist jedoch Alkali-hypojodit[3]:

$$C_2H_5 \cdot OH + 5HJO = CO_2 + CHJ_3 + 2HJ + 4H_2O.$$

Nebenreaktionen bestehen hauptsächlich in der Bildung von Jodat.

Um die Geschwindigkeit der Jodatbildung herabzusetzen und damit die Ausbeute an Jodoform beträchtlich zu erhöhen, setzt man einen Überschuß von Jodid und namentlich von Jodat hinzu[4]. Es ist ferner zweckmäßig, von vornherein reichliche Mengen Alkalikarbonat hinzuzufügen und bei 60—67° zu arbeiten[2].

Nach Elbs und Herz[2] wendet man am besten eine Anodenstromdichte von 1 Ampère auf 1 qdm an und elektrolysiert bei 60° eine Lösung von 5 g Soda, 10 g Jodkalium in 20 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser. Nach Foerster und Meves[2] elektrolysiert man eine Mischung von 100 g Wasser, 5 g Soda, 16 g Jodkalium und 10 g Alkohol unter Durchleiten eines nicht allzu schwachen Kohlendioxydstroms durch die Lösung. Teeple[5] schlug vor, **Aceton** an Stelle von Alkohol zu verwenden, da dieser erst zu Aldehyd oxydiert werden muß, während Aceton nicht oxydiert zu werden braucht. Er elektrolysierte eine Lösung von 25—30 g Jodkalium in 200—250 ccm Wasser und 2 ccm Aceton bei einer Stromdichte von 1—6 Ampère pro Quadratdezimeter und einer Temperatur von 25°.

Ebenfalls Alkali-hypojodit in statu nascendi, aber auf rein chemischem Wege dargestellt, kann nach Suilliot und Raynaud[6] zur Jodoformdarstellung dienen.

Hiernach geht man vom **Natrium-hypochlorit** aus, das sich mit Jodkalium zu Natrium-hypojodit und Chlorkalium umsetzt. Man fügt zu einer Lösung, welche 50 Teile Jodkalium, 6 Teile Aceton und 2 Teile Natriumhydrat in einem oder zwei Litern kaltem Wasser enthält, tropfenweise und unter Umschütteln eine verdünnte Lösung von unterchlorigsaurem Natrium. Das Jodoform scheidet sich sofort ab. Man fährt mit dem Zusatz von Natrium-hypochlorit solange fort, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

### 3. Jodwasserstoffsäure.

Mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure gelingt fast stets der Ersatz der Diazogruppe in Diazoniumsalzen durch Jod, ohne daß man metallisches Kupfer oder Kuprohaloïd anwenden müßte, wie es bei dem analogen Chlorierungs- und Bromierungsverfahren (vgl. oben S. 1075 und 1096) notwendig oder doch wenigstens empfehlenswert ist.

Im übrigen siehe hierüber das Kapitel „Diazogruppe" 2. Bd. 837.

## III. Substitution von Hydroxylgruppen durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen.

Zum Austausch von **Hydroxyl** gegen Jod benutzt man meistens entweder Jodwasserstoff oder Phosphorjodid (bez. ein Gemisch von Jod und Phosphor).

---

[1]) Chem. Fbk. a. Akt. vorm. E. Schering, D.R.P. 29771; Frdl. I, 576; vgl. auch Th. Kempf, Engl. Patent 8148 (1884).

[2]) Elbs und Herz, Z. El. Ch. 4, 113 (1897/98); Foerster und Meves, Z. El. Ch. 4, 268 (1897/98) und J. pr. [2] 56, 353 (1897). [3]) Dony-Hénault, Z. El. Ch. 7, 57 (1900/01).

[4]) Dony-Hénault, l. c. [5]) Teeple, Am. Soc. 26, 170; C. 1904, I, 995.

[6]) Suilliot und Raynaud, Bl. 51, 3; C. 1889, I, 200.

### 1. Jodwasserstoff.

Besonders die höheren Alkohole, ferner sekundäre und tertiäre Alkohole setzen sich gewöhnlich leicht mit Jodwasserstoff zu Jodalkyl und Wasser um. Man wendet den Jodwasserstoff entweder in gasförmigem Zustande[1]) oder in Form von rauchender Jodwasserstoffsäure[2]) an.

So geht z. B. n-Oktylalkohol in *n-Oktyljodid* über, wenn man trocknes Jodwasserstoffgas in den erwärmten Alkohol einleitet[3]):

$$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2J.$$

Ebenso erhält man *tertiäres Butyljodid,* wenn man Trimethyl-karbinol mit Jodwasserstoffgas sättigt[4]): $(CH_3)_3 \cdot C \cdot OH \rightarrow (CH_3)_3 \cdot C \cdot J$. Jedoch muß bei dieser Operation Erwärmung vermieden werden.

Über die gleichzeitig jodierende und reduzierende Einwirkung von Jodwasserstoff auf **mehr**wertige Alkohole siehe 2. Bd. 750 (vgl. auch S. 135). Die darauf beruhende Glyzerinbestimmung nach dem Jodidverfahren von Zeisel und Fanto ist 2. Bd. 603 behandelt worden.

### 2. Phosphorjodid.

Von den Jodphosphor-Verbindungen dient ausschließlich das Phosphortrijodid zum Ersatz von Hydroxyl oder Sauerstoff durch Jod. So können z. B. Säurejodide dargestellt werden durch Einwirkung von Jodphosphor auf das Anhydrid oder das Salz der betreffenden Säure (2. Bd. 579).

### 3. Phosphor und Jod. (Vgl. 2. Bd. 752/3.)

In den meisten Fällen wendet man nicht fertiges Phosphorjodid zum Austausch von Hydroxylgruppen gegen Jod an, sondern ein Gemisch von Jod und rotem (oder gelbem) Phosphor. Man arbeitet gewöhnlich in der Weise, daß man Phosphor mit dem Alkohol übergießt und in das Gemisch dann allmählich fein zerriebenes Jod einträgt.

So wird z. B. *Jodäthyl* aus Äthylalkohol dargestellt[5]), ferner *Myrizyljodid* aus Myrizyl-alkohol.

**Darstellung von Myrizyljodid**[6]). $CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot CH_2J$. Man erhitzt Myrizylalkohol zusammen mit gewöhnlichem Phosphor im Ölbad auf 130—140°, trägt in die Flüssigkeit so lange Jod in kleinen Portionen nach und nach ein, bis sich dauernd violette Dämpfe zu entwickeln beginnen, und erhitzt bei 140° noch so lange, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Dann kocht man die Schmelze mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol und darauf aus Petroläther um.

Bei der Jodierung mehrwertiger Alkohole nach dieser Methode gelingt es im allgemeinen, nur **eine** Alkoholgruppe, und zwar eine sekundäre, durch Jod zu ersetzen. Die übrigen Hydroxylgruppen werden zu Wasserstoff reduziert (vgl. 2. Bd. S. 135, 603 und 750). So wird z. B. Glyzerin durch Jod und Phosphor bei Gegenwart von Wasser

---

[1]) Über die Darstellung gasförmigen Jodwasserstoffs siehe 2. Bd. 135.
[2]) Vgl. z. B. Glaser, A. 147, 95 (1868).
[3]) Möslinger, A. 185, 55 (1877). [4]) Butlerow, A. 144, 5 (1867).
[5]) Vgl. Emil Fischer, Anl. z. Darst. org. Präp., 8. Aufl., (1908), S. 26; Rieth und Beilstein, A. 126, 251 (1863).
[6]) Hell und Hägele, B. 22, 503 (1889).

(also durch Jodwasserstoffsäure in statu nascendi + Phosphor) in *Isopropyljodid* verwandelt[1]):

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$$

Auf demselben Wege kann man vom Mannit zu *Monojod-hexan* (hauptsächlich *2-Jod-hexan*) gelangen[2]):

$$\underset{\text{Mannit}}{CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{2-Jod-hexan (sekund. Hexyljodid)}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3}$$

## IV. Substitution von Chlor und Brom durch Jod mittels jodhaltiger Verbindungen.

Der Austausch von Chlor und Brom gegen Jod ist von großer praktischer Bedeutung in der präparativen Chemie. Denn einerseits ist die direkte Chlorierung oder Bromierung einer Substanz gewöhnlich leichter möglich als die direkte Jodierung, andererseits sind im allgemeinen Jod-Derivate weit reaktionsfähiger für weitere Umsetzungen als die entsprechenden Chlor- oder Brom-Derivate. Aus diesem Grunde steht man häufig vor der Aufgabe, einen zunächst chlorierten oder bromierten Körper in das parallele Jod-Derivat umzuwandeln, um dieses dann zu weiteren Reaktionen zu benutzen, die mit der ursprünglichen Halogenverbindung nicht oder nur schwierig ausführbar sind.

Zum Ersatz von Chlor oder Brom durch Jod dient ausschließlich Jodwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze, namentlich Jodkalium und Jodnatrium.

### 1. Jodwasserstoff.

Um mittels Jodwasserstoffs an Kohlenstoff gebundenes Chlor durch Jod zu ersetzen, wendet man meist **konzentrierte wäßrige Jodwasserstoffsäure** an und erhitzt das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 140—150°[3]). In manchen Fällen genügt es, das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur zu schütteln. Ein Zusatz von amorphem Phosphor unterstützt die Umsetzung. Häufig geht die Reaktion gleich über den Jodkörper hinaus, und es resultiert die entsprechende halogenfreie Verbindung. Jodwasserstoff wirkt also in solchen Fällen als Dehalogenierungs- oder Reduktionsmittel (vgl. 2. Bd. 199 ff.). So wird z. B. Py-1-Chlor-chinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Eisessig bei 240° direkt in *Chinolin* übergeführt, ohne daß das intermediär entstehende *Jod-chinolin* erhalten wird[4]). Das gleiche gilt für Chlorlepidin, das bei dreistündigem Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 170° direkt in *Lepidin* übergeht[5]). Jedoch ist es in diesen Fällen wie fast stets möglich, den Jod-Zwischenkörper zu isolieren[6]) (siehe unten).

**Beabsichtigt man die Dehalogenierung einer chlorhaltigen Sub-**

---

[1]) W. Markownikoff, A. 138, 364 (1866). — Vgl. ferner: Erlenmeyer, A. 139 224 (1866); Zeisel und Fanto, Fr. 42, 551 (1903).

[2]) Vgl. Michael und Hartmann, B. 40, 142 (1907); Rasetti, Bl. [3] 33, 691 C. 1905, II, 298.

[3]) Vgl. z. B. P. Friedländer und Weinberg, B. 18, 1531 (1885); W. Markownikoff, A. 301, 186 (1898).

[4]) P. Friedländer und Weinberg, B. 18, 1531 (1885).

[5]) L. Knorr, A. 236, 99 (1886).

[6]) P. Friedländer und Weinberg, loc. cit.; Byvanck, B. 31, 2153 (1898).

stanz, so empfiehlt es sich trotzdem häufig, zunächst das entsprechende Jodderivat darzustellen, da sich dieses gewöhnlich auf beliebige Weise, z. B. mit Zinkstaub und Wasser, sehr glatt dehalogenieren läßt. Diese Verhältnisse sind speziell in der *Puringruppe*, z. B. für die Darstellung des *Purins* selbst nach Emil Fischer[1]), von großer praktischer Wichtigkeit.

**Darstellung von α-Jod-lepidin[3])** (α-Jod-γ-methyl-chinolin):

$CH_3$, N, Cl ⟶ $CH_3$, N, J (⟶ $CH_3$, N)

Man erhitzt 1 g Chlorlepidin[2]) mit 1 g Jodkalium, $^1/_2$ g amorphem Phosphor und 10 ccm konstant siedender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden auf 100°. Nach Beendigung der Reaktion fügt man so viel Wasser hinzu, daß die ausgeschiedenen Kristalle eben in Lösung gehen, und filtriert vom Phosphor ab. Das sich bald abscheidende schwer lösliche Jodlepidin-jodhydrat saugt man ab, wäscht es mit Wasser, setzt die Base mit Natronlauge in Freiheit und äthert sie aus.

**Darstellung von 9-Methyl-2-jod-purin (II) aus 9-Methyl-2-chlor-purin (I)[4]):**

```
          N = CH                            N = CH
          |   |                             |   |
I. Cl · C     C — N                 II. J · C     C — N
          ||  ||     >CH      ⟶            ||  ||     >CH
          N — C — N<                        N — C — N<
                     CH3                               CH3
```

Man übergießt das feingepulverte Chlor-purin mit der zwölffachen Gewichtsmenge farbloser Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,96, schüttelt die Masse, ev. unter Zusatz von mehr Jodwasserstoffsäure, sechs Stunden bei 20—22°, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert nach einstündigem Stehenlassen bei 0° das Jodhydrat des Methyljodpurins ab. Die Base selbst wird durch Natronlauge in Freiheit gesetzt.

Häufig wird bei der Behandlung von mehrfach chlorierten Purinkörpern mit Jodwasserstoffsäure ein Teil des Chlors durch Jod, ein anderer Teil durch Wasserstoff ersetzt.

Der umgekehrte Vorgang: **Ersatz von Jod durch Chlor** beim Behandeln eines Jodkörpers mit Chlorwasserstoff wurde von Flürscheim[5]) beobachtet. Kocht man β-Jod-propionsäure (I) mit alkoholischer 1%iger Salzsäure, so bildet sich neben *β-Jod-propionsäure-äthylester* (II) auch etwas *β-Chlor-propionsäure-äthylester* (III):

$$\underset{I.}{CH_2J \cdot CH_2 \cdot COOH} \rightarrow \underset{II.}{CH_2J \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5} + \underset{III.}{CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5}$$

## 2. Jodwasserstoffsaure Salze.

Von den Salzen der Jodwasserstoffsäure benutzt man zum Austausch von Chlor oder Brom gegen Jod meist das Jodkalium oder das Jodnatrium[6]). In einzelnen Fällen wurden auch andere Salze, z. B. Kalziumjodid[7]), Borjodid[8]), Magnesiumjodid[9]) und Aluminiumjodid[10]) angewendet.

---

[1]) Emil Fischer, B. 31, 2561 (1898). [2]) Vgl. L. Knorr, A. 236, 97 (1886).
[3]) P. Friedländer und Weinberg, loc. cit.; Byvanck, B. 31, 2153 (1898).
[4]) Emil Fischer, B. 31, 2571 (1898). [5]) Flürscheim, J. pr. [2], 68, 346 (1903).
[6]) Perkin und Duppa, A. 112, 125 (1859).
[7]) van Romburgh, R. 1, 151 (1882) u. B. 16, 392 (1883); C. 1883, 87; vgl. auch Brix, A. 225, 146 (1884); Köhnlein, A. 225, 171 (1884); Spindler, A. 231, 257 (1885).
[8]) Moissan, C. r. 113, 19; C. 1891, II, 369.
[9]) Bodroux und Taboury, C. r. 144, 1216 und Bl. [4], 1, 909; C. 1907, II, 387 und 1689. [10]) Siehe z. B. de Boissieu, Bl. 49, 16 (1887); C. 1888, 141.

Tauscht man Chlor oder Brom gegen Jod nur zu dem oben (S. 1117) erwähnten Zweck aus, die Halogenverbindung glatt weiter umsetzen zu können, so braucht man in solchen Fällen — ähnlich wie bei der Dehalogenierung mit Jodwasserstoff (siehe oben S. 1117) — nicht immer den Jodkörper zu isolieren; es genügt häufig, dem Gemisch, das die gechlorte oder bromierte Substanz und die betreffende andere Reaktionskomponente enthält, etwas Jodkalium hinzuzusetzen, das dann als Zwischenreaktionskatalysator wirkt (Verfahren von Wohl, siehe unten).

## a) Kaliumjodid.

Man arbeitet mit Jodkalium meist in wäßriger Lösung, oder — bei flüssigen oder unzersetzt schmelzenden Substanzen — ganz ohne Lösungsmittel. Bisweilen operiert man auch in alkoholischen Lösungen; jedoch ist Jodkalium in Alkohol — im Gegensatz zu Jodnatrium — schwer löslich.

100 g absoluter Methylalkohol lösen bei 19,5° 16,5 g Jodkalium; 100 g absoluter Äthylalkohol lösen bei 20,5° 1,75 g Jodkalium [1]).

Erhitzt man Benzoylchlorid mit Jodkalium, so destilliert *Benzoyljodid* über [2]). Ebenso geht Glykol-chlorhydrin in *Glykol-jodhydrin* über, wenn man ersteres mit feingepulvertem Jodkalium zu einem dünnen Brei anrührt und das Gemisch unter öfterem Umrühren im Wasserbade erhitzt [3]):

$$CH_2OH \cdot CH_2Cl \longrightarrow CH_2OH \cdot CH_2J.$$

Gibt man zu Monochlor-aceton eine konzentrierte wäßrige Lösung von Jodkalium und dann so viel Methylalkohol, daß eine homogene Lösung entsteht, so scheidet sich bei 24 stündigem Stehen der Mischung quantitativ *Monojod-aceton* als schweres braunes Öl ab [4]).

Ferner lassen sich *α-Jod-fettsäuren* leicht aus den α-Chlor- oder α-Brom-fettsäuren mittels Jodkaliums gewinnen.

**Darstellung von α-Jod-essigsäure** [5]): $CH_2Cl \cdot COOH \longrightarrow CH_2J \cdot COOH$. Man erwärmt Monochlor-essigsäure mit einem Mol. Kaliumjodid in wäßriger Lösung ca. zwei Stunden auf 50°, entfärbt die durch Jod braune Lösung mit schwefliger Säure, äthert aus, schüttelt den Ätherextrakt eine halbe Stunde mit Kalziumchlorid und dunstet dann den Äther sogleich ab. Den kristallinisch erstarrenden Rückstand kristallisiert man aus sehr wenig Wasser oder viel Petroläther um.

Das bereits erwähnte Wohlsche Verfahren (siehe oben) kann z. B. dazu dienen, β-Chlor-propionacetal in *β-Zyan-propionacetal* (γ-Zyanbutyracetal) umzuwandeln [6]):

$$(C_2H_5 \cdot O)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl \longrightarrow [(C_2H_5 \cdot O)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J]$$
$$\longrightarrow (C_2H_5 \cdot O)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN.$$

Man löst das Chlorprodukt in Alkohol, fügt Zyankalium und Jodkalium hinzu und erhitzt die Mischung 20 Stunden am Rückflußkühler. Ausbeute: 60% der Theorie. Ohne Jodkalium werden unter den gleichen Bedingungen nur etwas über 20% der Theorie erhalten.

---

1) Lobry de Bruyn, R. 11, 112 (1892); Ph. Ch. 10, 782 (1892); B. 26, 268 (1893).
2) Liebig und Wöhler, A. 3, 266 (1832).
3) Demuth und Victor Meyer, A. 255, 28 (1889).
4) Scholl und Matthaiopoulos, B. 29, 1558 (1896).
5) Vgl. Abderhalden und Guggenheim, B. 41, 2853 (1908).
6) A. Wohl, B. 39, 1951 (1906); vgl. auch Wohl, Schäfer und A. Thiele, B. 38, 4157 (1905).

### b) Natriumjodid.

Mit Jodnatrium arbeitet man gewöhnlich in alkoholischer, bisweilen auch in eisessigsaurer Lösung. Die Löslichkeit des Jodnatriums in Methyl- und Äthylalkohol übertrifft die des Jodkaliums bedeutend (vgl. oben S. 1119).

100 g absoluter Methylalkohol lösen bei 22,5° 77,7 g Jodnatrium; 100 g absoluter Äthylalkohol lösen bei 22,5° 43,1 g Jodnatrium[1]).

Mit methylalkoholischer Natriumjodidlösung kann z. B. Methylchlorid quantitativ in *Methyljodid*, Methylenchlorid in *Methylenjodid* umgewandelt werden[2]).

Auch Glykol-chlorhydrin[3]) (Äthylen-chlorhydrin) (siehe oben S. 1119) und Propargylbromid[4]) ($CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot Br$) tauschen ihr Halogen bei der Behandlung mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung leicht gegen Jod aus.

Ferner läßt sich nach derselben Methode z. B. *Benzoyl-ε-jodamylamin* aus dem entsprechenden Chlorkörper darstellen[5]):

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot J.$$

In Eisessiglösung kann *Monojod-behensäure* (vgl. S. 1112) aus Monobrom-behensäure mittels Jodnatriums gewonnen werden.

**Darstellung von Monojod-behensäure**[6]). $C_{21}H_{42}Br \cdot COOH \rightarrow C_{21}H_{42}J \cdot COOH$. Man schüttelt 300 Teile Brom-behensäure, 500 Teile Eisessig und 300 Teile Jodnatrium bei etwas erhöhter Temperatur kräftig, versetzt dann die Reaktionsmasse mit Wasser, nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf, entfärbt die ätherische Lösung mit schwefliger Säure und wäscht bis zum Verschwinden der Jodreaktion mit Wasser. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Jod-behensäure als rein weiße Masse.

Neuerdings hat Finkelstein[7]) vorgeschlagen, bei der Wechselzersetzung zwischen organischen Chlor- oder Bromkörpern mit Jodnatrium **als Lösungsmittel Aceton** anzuwenden. Das Verfahren liefert bei bequemer Handhabung oft bessere Ausbeuten, als wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet. Ferner hat es den Vorzug, daß Aceton auch gegenüber solchen Substanzen, die mit dem Hydroxylwasserstoff des Alkohols reagieren, oft indifferent ist.

Wasserfreies Jodnatrium löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Aceton. Man kann normale (d. h. 15 %ige) Lösungen herstellen, die unbegrenzt haltbar sind.

Bringt man eine solche Lösung mit der Acetonlösung einer geeigneten Chlor- oder Bromverbindung zusammen, so erfolgt mehr oder weniger schnell, oft momentan, die Ausscheidung von Chlor- bez. Bromnatrium; in der Lösung befindet sich dann das entsprechende Jodid oder dessen Umwandlungsprodukte. Man kann die Reaktion allgemein zum **Nachweis austauschfähigen Chlors oder Broms** benutzen (vgl. das zweite Kapitel, S. 1121).

Primäre Alkylbromide reagieren mit Jodnatrium am leichtesten, schwerer die sekundären, am schwersten die tertiären (umgekehrt wie

---

1) Lobry de Bruyn, R. 11, 112 (1892); Ph. Ch. 10, 782 (1892); B. 26, 268 (1893).
2) L. Henry, Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique [3] 19, 348; B. 24, Ref. 74 (1891).
3) L. Henry, Bull. de l'Ac. roy. de Belgique [3] 18, 182; B. 24, Ref. 75 (1891).
4) L. Henry, B. 17, 1132 (1884).
5) v. Braun und Steindorff, B. 38, 174 (1905).
6) Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., D.R.P. 186214; Frdl. 8, 963.
7) H. Finkelstein, B. 43, 1528 (1910). — D.R.P.-Anmeldung, K. 38507, Kl. 120.

mit Wasser). Bromide reagieren stets schneller als die entsprechenden Chloride.

Die Methode eignet sich in präparativer Hinsicht besonders zur Gewinnung von primären Alkyljodiden, von $\alpha$-jodierten Ketonen und Säuren sowie deren Derivaten, und von Benzyljodid und seinen Substitutionsprodukten.

Nicht anwendbar ist das Verfahren bei Verbindungen mit reaktionsträgem Halogen, ferner bei den Säurechloriden und in den Fällen, wo die entstehende Jodverbindung unbeständig ist und zum Zerfall unter Jodabspaltung neigt (siehe darüber das vierte Kapitel, S. 1125).

**Darstellung von Isoamyljodid aus Isoamyl-bromid**[1]**:**

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2Br \xrightarrow{NaJ} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2J$$

Man kocht 15 g Isoamyl-bromid mit 100 ccm einer 15 %igen Lösung von Natriumjodid in Aceton eine Stunde, destilliert dann ca. zwei Drittel des Acetons ab und gießt den Rückstand in Wasser. Das schwere Öl wird abgelassen, durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod befreit und durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute: 16,5 g Amyljodid = 85 % der Theorie.

---

Zweites Kapitel.

# Qualitativer Nachweis von Halogen in organischen Substanzen.

Nachtrag zu 1. Bd. 5, 6ff. u. 45.

*1. Während im allgemeinen chlorhaltige organische Substanzen, wie Chloroform, mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Chlorsilber geben, reagieren manche aliphatische Brom- und Jodverbindungen mit Silbernitrat.*

Äthylbromid setzt sich z. B. in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat bei Siedehitze leicht zu *Äthylnitrat* und Bromsilber um:

$$C_2H_5\cdot Br + AgNO_3 = C_2H_5\cdot NO_3 + AgBr.$$

Die analoge Reaktion tritt mit Äthyljodid sogar schon in der Kälte ein (vgl. 2. Bd. 595):

$$C_2H_5\cdot J + AgNO_3 = C_2H_5\cdot NO_3 + AgJ.$$

Dagegen wirkt Silbernitrat auf eine alkoholische Lösung von Äthylchlorid selbst beim Kochen nicht ein. Ebensowenig reagiert im allgemeinen aromatisch gebundenes Halogen mit Silbernitrat; dieses kann mithin in manchen Fällen zur **Unterscheidung leicht und schwer beweglichen Halogens** dienen.

Für denselben Zweck: Nachweis austauschfähigen Chlors und Broms[2]) läßt sich nach Finkelstein[3]) die Umsetzung von Chlor- und Bromkörpern mit Jodnatrium in acetoniger Lösung (vgl. S. 1120, 1125 und 1129) verwerten. Gibt eine organische Halogenverbindung mit dem Reagens einen Niederschlag (ev. ist Kochen notwendig), so kann man mit Bestimmtheit daraus

[1]) H. Finkelstein, B. 43, 1531 (1910).

[2]) Siehe auch: Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie (1902), Bd. II, 1, S. 117.

[3]) Finkelstein, B. 43, 1529 (1910).

schließen, daß sie das Halogen an einfach gebundenem Kohlenstoff trägt, während das Ausbleiben der Reaktion ziemlich sicher aussagt, daß das Halogen an doppelt gebundenem Kohlenstoff resp. am aromatischen Kern haftet. Doch sind im letzteren Fall Täuschungen nicht ganz ausgeschlossen, da auch einige Verbindungen der erstgenannten Klasse sehr träge reagieren.

Halogen an mehrfach gebundenem Kohlenstoffatom reagiert auch in der aliphatischen Reihe im allgemeinen recht schwer[1]).

*2. Zu der Prüfung auf Halogen durch die Flammenreaktion am Kupferdraht (Methode von Beilstein[2]))* (1. Bd. 5) *ist noch folgendes zu bemerken.*

a) *Um das* fast stets auftretende *gelbe Natriumlicht,* das die Grünfärbung — namentlich im Beginn des Versuchs — verdecken kann, *auszuschalten,* betrachtet man zweckmäßig die Flamme (wie beim Flammennachweis auf Kalium) durch ein Kobaltglas.

b) Daß *auch manche halogenfreien Substanzen* (Oxy-chinoline) *die Flamme grün färben können,* haben Nölting und Trautmann[3]) festgestellt. Auch nach E. Erlenmeyer und Hilgendorff[4]) kann die Reaktion mit der Kupferoxydperle leicht zu Fehlschlüssen Anlaß geben, da chlorfreies Kupferkarbonat, das sich je nach der Art des Erhitzens aus organischen Körpern mit dem Kupferoxyd leicht bilden kann, gleichfalls die Flamme grün färbt.

Ferner färbt auch Zyankupfer die Flamme grün[5]). Dies dürfte der Grund sein, daß manche stickstoffhaltige Körper die Beilsteinsche Reaktion geben, z. B.: Harnstoff, Sulfoharnstoff, Rhodanammonium, Pikolinsäure, Chinolinsäure, $\alpha$-Methyl-pikolinsäure, Dipekolinsäure, $\alpha$-Oxy-nikotinsäure-methylester, Chinaldinsäure, Nikotinsäure.

Oxy-chinolin gibt sogar auf dem Platindraht bei Abwesenheit von Kupfer eine grüne Flammenfärbung[5]).

Ähnliche Beobachtungen machte Vaubel[6]) beim Verbrennen von Speck, Kokosnußblättern, Süßrahmbutter und Schweineschmalz, so daß man also bei der Bewertung der Beilsteinschen Reaktion sehr vorsichtig sein muß[7]).

c) Eine kleine *Modifikation der Beilsteinschen Probe zum Nachweis von Halogen in flüchtigen Substanzen* gab H. Erdmann[8]) an. Danach läßt man zunächst die von dem porösen Kupferoxyd aufgesogene organische Flüssigkeit abbrennen und bringt dann das Kupferoxyd, das nun kupferchlorürhaltig ist, noch einmal in die Flamme, die dann stark grün gefärbt erscheint.

---

[1]) Siehe z. B.: Diels und Reinbeck, B. 43, 1271 (1910).
[2]) F. Beilstein, B. 5, 620 (1872).
[3]) Nölting und Trautmann, B. 23, 3664 (1890).
[4]) Emil Erlenmeyer und Hilgendorff, B. 43, 956 (Fußnote 1) (1910).
[5]) Milrath, Ch. Z. 33, 1249 (1909).
[6]) Vaubel, Ch. Z. 34, 685 (1910).
[7]) Vgl. aber auch: Sacher, Ch. Z. 34, 823 (1910).
[8]) H. Erdmann, J. pr. [2] 56, 36 (1897).

Drittes Kapitel.

# Quantitative Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen.

Nachtrag zu 1. Bd. 45—54, 80.

1. Marcusson und Döscher[1]) gestalteten das Verfahren von Hempel-Graefe[2]) zur einfachen und eleganten Bestimmung von Schwefel so um, daß es auch für die quantitative Bestimmung des Halogengehalts organischer Körper brauchbar ist.

Nach diesem Verfahren füllt man eine abgewogene Menge Substanz in ein mit Watte gefüttertes Platingefäß, dessen Seitenwände mit feinen Löchern versehen sind, ein, hängt dann das so beschickte Platingefäß in einer mit Sauerstoff gefüllten und mit 100 ccm 10 %iger halogenfreier Natronlauge beschickten Glasflasche an deren Stopfen mittels eines Drahtes auf und verbrennt durch Anzünden der Watte die Substanz. Die Flasche wird dabei für den Fall einer Explosion von einem Sicherheitsdrahtnetz umgeben. Nach etwa einstündigem Stehen des Reaktionsproduktes spült man den Inhalt der Flasche in ein Becherglas und reduziert etwa gebildete Chlorate zu Chloriden mit einem geeigneten Reduktionsmittel, z. B. mit gepulverter Devardascher Legierung (50 Teile Kupfer, 45 Teile Aluminium und 5 Teile Zink) durch einige Minuten währendes Erwärmen. Dann wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, filtriert und in üblicher Weise mit Silbernitrat gefällt oder titriert (1. Bd. 45 ff.). Hinsichtlich der experimentellen Einzelheiten bei der Ausführung des Verfahrens von Marcusson und Döscher sei auf die Originalarbeit verwiesen.

2. Die Methode von Seeker und Mathewsen[3]) beruht auf der Oxydation des Jods durch Kaliumpermanganat zu Jodsäure ($HJO_3$). Das Verfahren ist auch bei Gegenwart von Chlor und Brom anwendbar und gibt sehr genaue Resultate. Es bewährte sich bei der Analyse von Erythrosin, das nach der Cariusschen Methode (vgl. 1. Bd. 45) zu niedrige Jodwerte gab, während das Liebigsche Verfahren mit Kalk, Natronkalk usw. (vgl. 1. Bd. 50) namentlich bei vielen Bestimmungen zu umständlich schien.

Nach der neuen Permanganatmethode wird nach der Oxydation der voluminöse Mangan-Niederschlag abfiltriert und die gebildete Jodsäure, nachdem etwa vorhandene Chlor- oder Bromverbindungen durch Abdampfen entfernt sind, zu Jod reduziert und dieses direkt bestimmt. Verbindungen wie Jodoform werden vor Anwendung der Methode zunächst verseift.

3. Das von Volhard angegebene Verfahren der Halogenbestimmung in organischen Substanzen, wonach diese durch Verschmelzen mit Soda und Salpeter aufgeschlossen werden (siehe 1. Bd. 51/52), eignet sich u. a. zur **Bestimmung von Jod in tierischen Geweben,** z. B. in der Schilddrüse, Speicheldrüse usw.

Nach Baumann[4]) zerkleinert man die getrockneten Drüsen gut, übergießt sie (in der Regel 1 g der gepulverten Drüse) in einem Silbertiegel (von 60—80 ccm Inhalt) mit ca. 5 ccm Wasser, setzt 2—2,5 g von reinem Ätznatron hinzu und erhitzt vorsichtig,

---

[1]) Marcusson und Döscher, Ch.-Ztg. 34, 417 (1910).
[2]) Graefe, Z. ang. Chem. 17, 616 (1904).
[3]) Seeker und Mathewsen, Ch. Z. 34, 575 (1910).
[4]) E. Baumann, H. 22, 2 (1896/97); vgl. E. Baumann und Roos, H. 21, 489 (1895/96).

bis völlige Verkohlung eingetreten ist und keine brennbaren Gase mehr entweichen. Dann wird die Flamme entfernt und ca. 1—1,5 g feingepulverter Salpeter hinzugefügt, wodurch die Verbrennung der Kohle in wenigen Sekunden bewirkt wird. Man löst die abgekühlte Masse in ca. 50 ccm Wasser, filtriert, säuert das gut gekühlte Filtrat mit Schwefelsäure (1:4) an und schüttelt mit 10 ccm Chloroform gut durch. In gleich großen und gleich weiten Zylindern wird die Färbung der erhaltenen Chloroformlösung verglichen mit derjenigen eines gleich großen Volumens Chloroform, welches das aus einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt abgeschiedene Jod enthält.

Bei dieser Arbeitsweise wird die Gefahr vermieden, daß ein Teil des ausgeschiedenen Jods weiter zu Jodat oxydiert wird und so der Beobachtung entgeht.

Jedoch empfiehlt es sich nach Riggs[1]), an Stelle von Chloroform Tetrachlorkohlenstoff zum Ausschütteln des Jods anzuwenden, ferner durch nachträgliche Reduktion ev. gebildetes Jodat in Jod zurückzuführen. Als Reduktionsmittel eignet sich am besten die Devardasche Legierung (59% Aluminium, 39% Kupfer, 2% Zink). Wegen der Einzelheiten in der praktischen Ausführung der Methode vergleiche man die Originalabhandlunngen.

4. Bei der Halogenbestimmungsmethode nach Pringsheim (siehe 1. Bd. 52) kann man eine allzu lebhafte explosionsartige Verbrennung dadurch mildern, daß man das Natriumsuperoxyd mit seinem halben Gewicht trockener Soda verdünnt[2]).

5. Nach Hans Meyer und Hub[3]) eignet sich die Liebigsche Methode der Halogenbestimmung (Glühen der Substanz mit Ätzkalk; vgl. 1. Bd. 50/51) auch zur Bestimmung von Fluor in organischen Substanzen. Man führt die Operation in engen Nickelröhren aus.

## Viertes Kapitel.

# Eliminierung von Halogen aus organischen Verbindungen.

(Dehalogenieren im engeren Sinne.)

*1. Entzieht man einer mehrfach halogenierten organischen Substanz ihren Halogengehalt, ohne daß ein anderes Element oder eine Atomgruppe an die Stelle des Halogens tritt, so gelangt man zu ungesättigten Verbindungen, z. B.:*

$$\underset{\substack{\text{Butadiën-tetrabromid} \\ \text{(1,2,3,4-Tetrabrom-butan)}}}{CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br} \xrightarrow{Zn + \text{Alkohol}^{4)}} \underset{\text{Butadiën}}{CH_2 : CH \cdot CH : CH_2}$$

Diese Reaktionen werden als Reduktionsvorgänge aufgefaßt. Sie sind daher im Kapitel „Reduktion" (2. Bd. 201 ff.) beschrieben.

Hier sei ergänzend die Darstellung von *Dichlor-äthylen* (II) aus Tetrachlor-äthan (I) erwähnt:

$$\text{I. } CHCl_2 \cdot CHCl_2 \longrightarrow \text{II. } CHCl : CHCl$$

Diese Dehalogenierung wird mittels **fein verteiltem Zink** ausgeführt.

---

[1]) Riggs, Am. Soc. 31, 710; C. 1909, II, 861; vgl. Riggs, Am. Soc. 32, 692; Ch. Z. 34, Rep. 349 (1910). [2]) Grandmougin, B. 43, 938 (1910).
[3]) Hans Meyer u. Hub, Ch. Z. 34, 816 (1910). [4]) Thiele, A. 308, 339 (1899).

**Elektrochemische Darstellung von Dichlor-äthylen aus Tetrachlor-äthan**[1]. Statt mit dem teuren Zinkstaub arbeitet man technisch im elektrolytischen Bade, indem man aus einer Chlorzinklösung bei hoher Stromdichte das Zink in pulverig-schwammiger Form bei Gegenwart von Tetrachlor-äthan zur Abscheidung bringt. Anoden- und Kathodenraum sind durch ein Ton-Diaphragma getrennt. Im Kathodenraum befindet sich das Gemenge von Chlorzinklösung und Tetrachlor-äthan und ein Kupferdraht als Elektrode. Der Anodenraum enthält ebenfalls eine Chlorzinklösung und als Elektrode ein Platindrahtnetz. Die Elektrolyse wird bei so hoher Temperatur (über 55°) ausgeführt, daß das gebildete Dichlor-äthylen abdestilliert. Das gleichzeitig im Anodenraum entwickelte Chlor wird in eine mit gelöschtem Kalk beschickte Vorlage geleitet. Ausbeute an Dichlor-äthylen fast quantitativ.

(Über die **Darstellung von Tetrachlor-äthan** aus Acetylen und Chlor mit Hilfe von Antimon-pentachlorid siehe S. 1069.)

2. Eine eigenartige Dehalogenierung tritt gelegentlich ein, wenn man eine Chlor- oder Bromverbindung mit Jodnatrium in das entsprechende Jodderivat überführen will (vgl. S. 1120); nach Finkelstein[2]) geschieht dies in der Regel dann, wenn an dem Kohlenstoffatom, welches das Halogen trägt, mehrere Karbonyl-, Karboxyl- oder Phenylgruppen stehen, ferner stets bei den 1,2-Dijodiden. In erster Phase findet Ersatz von Chlor oder Brom durch Jod statt; das entstandene Jodid verliert aber sofort Jod, und es bildet sich eine neue Kohlenstoffbindung, entweder innerhalb des Moleküls *(Dehalogenierung unter Bildung einer Doppelbindung oder unter intramolekularem Ringschluß)* oder zwischen den Resten zweier getrennter Moleküle *(Dehalogenierung unter Kondensation*, siehe S. 1126 u. S. 1129).

So wird z. B. *Äthylen* aus Äthylenbromid und Jodnatrium (in acetoniger Lösung, vgl. S. 1120) erhalten:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Äthylenbromid}}{CH_2Br \cdot CH_2Br} + 2\,NaJ = CH_2J \cdot CH_2J + 2\,NaBr$$

$$\text{II.}\quad CH_2J \cdot CH_2J = \underset{\text{Äthylen}}{CH_2 : CH_2} + J_2$$

Ebenso kann u. a. *Zimtsäure* aus ihrem Dibromid (I) und *Fumarsäure* aus Dibrom-bernsteinsäure (II) gewonnen werden:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$$

$$\text{II.}\quad COOH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH \longrightarrow COOH \cdot CH : CH \cdot COOH$$

Das Jodnatrium wirkt hier also als „Zwischenreaktionskatalysator" wie in dem Verfahren von Wohl (vgl. S. 1119).

*3. Entzieht man einer einfach oder mehrfach halogenierten organischen Substanz ihren Halogengehalt in der Weise, daß man Halogenwasserstoff abspaltet, so erhält man ebenfalls ungesättigte Verbindungen, z. B.:*

$$\underset{\substack{\text{Norm. Butyljodid} \\ \text{(1-Jod-butan)}}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J} \xrightarrow{\text{Alkohol. Kali}^{3)}} \underset{\text{Norm.-(1-}\alpha\text{-)-butylen}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2}$$

Auf diese Reaktionen gründet sich eine der gebräuchlichsten Darstellungsmethoden ungesättigter Verbindungen. Diese Art des „Dehalogenierens" ist daher im Kapitel „Doppelte und dreifache Bindung" behandelt worden (2. Bd. 618—619 und 658—660).

---

[1]) Askenasy und Vogelsohn, Z. El. Ch. 15, 773 (1909).
[2]) Finkelstein, B. 43, 1530 (1910).
[3]) A. und M. Saytzeff, J. pr. [2] 3, 88 (1871).

*4. Entzieht man einer einfach halogenierten organischen Substanz ihren Halogengehalt, ohne gleichzeitig ein anderes Element oder eine Atomgruppe in das Molekül einzuführen, so können zwei Moleküle der Substanz unter Kohlenstoff-Kohlenstoffverknüpfung zusammentreten („Kondensation“). In diesen Fällen findet also ein Austausch von Halogen gegen einen Kohlenwasserstoffrest oder allgemein organischer Reste statt (siehe unten S. 1129).*

---

Fünftes Kapitel.

# Austausch von Halogen gegen andere Elemente oder gegen Atomgruppen.

(Dehalogenieren im weiteren Sinne.)

Der Ersatz von Halogen in organischen Substanzen durch andere einwertige Elemente oder durch einwertige Radikale gehört zu den wichtigsten Aufgaben der präparativen Chemie (vgl. S. 1055/56) Wegen der leichteren Beweglichkeit des Halogenatoms in aliphatischen Verbindungen [1]) (vgl. S. 1057 u. 1121) ist besonders in der Reihe der Fettkörper der Austausch von Halogen gegen andere Substituenten von großer Bedeutung.

Am meisten wird Halogen durch Wasserstoff, durch die Hydroxyl- und die Amino-gruppe ersetzt.

## I. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff.

Die Überführung halogenhaltiger Substanzen in ungesättigte Verbindungen durch Eliminierung von Halogen (vgl. oben S. 1124) geschieht meist mit Hilfe von Reduktionsmitteln, hauptsächlich unter Anwendung von Metallen. Da ungesättigte Substanzen aber durch Reduktionsmittel leicht in gesättigte Körper übergehen, indem sie an der mehrfachen Bindung Wasserstoff anlagern, so gelingt auch auf demselben Wege (Behandlung mit Reduktionsmitteln) der Austausch von Halogen gegen Wasserstoff. Die Arbeitsmethoden im einzelnen sind ebenfalls bereits im Kapitel „Reduktion“ behandelt worden (2. Bd. 198—207).

Auch auf elektrolytischem Wege können organische Halogenverbindungen dehalogeniert werden [2]).

## II. Ersatz von Halogen durch die Hydroxylgruppe.

(Hydrolysieren.)

Um den Austausch von Halogen gegen Hydroxyl handelt es sich hauptsächlich in den Fällen, wo man Halogenalkyle und ähnliche Verbindungen in die zugehörigen Alkohole, deren halogenwasserstoffsaure Ester die Alkylhalogenide ja vorstellen, überführen will (Verseifung im engeren Sinne) (I),

---

[1]) Vgl. aber auch: Ullmann, A. 366, 79 (1909).
[2]) Vgl. z. B. Brand, Ch.-Ztg. 34, 497 (1910).

oder wo man Säurechloride in die zugehörigen freien Karbonsäuren verwandeln will (II):

$$\text{I. } R\cdot Cl \rightarrow R\cdot OH,$$
$$\text{II. } R\cdot COCl \rightarrow R\cdot COOH.$$

1. Die erste dieser Reaktionen findet ihre Hauptanwendung bei dem leichter beweglichen, aliphatisch gebundenem Halogen. Die hier in Betracht kommenden Arbeitsmethoden sind in dem Kapitel „Hydroxylgruppe“ (2. Bd. 771—775) behandelt worden (vgl. ferner 2. Bd. 596, 903, 945). Auch in der Reihe der hydro-aromatischen Substanzen ist der Ersatz von Halogen durch Hydroxyl von Bedeutung [1]).

Bei dem Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in optisch-aktiven Verbindungen ist die Waldensche Umkehrung [2]) zu beachten (siehe auch das Kapitel „Aminosäuren“ 2. Bd. 916 und „Aminogruppe“).

2. Die Überführung von Säurechloriden in die zugehörigen freien Säuren ist im Kapitel „Die Karboxylgruppe“ beschrieben worden (2. Bd. 509).

3. Über den Ersatz von Chlor gegen Hydroxyl in Chinonen siehe 2. Bd. 960 und 970. Bei der Oxydation halogenierter Anthracene tritt an die Stelle des an den meso-Kohlenstoffatomen des Anthracens haftenden Halogens Chinonsauerstoff (siehe 2. Bd. 973); hierbei wird wohl das Halogen zunächst gegen Hydroxyl ausgetauscht und dieses dann oxydiert.

4. Halogenierte Diazoniumverbindungen mit mehreren elektronegativen Substituenten am Benzolkern tauschen ihr Halogen besonders leicht gegen Hydroxyl aus [3]).

So ist z. B. nach Witt [4]) die wäßrige Lösung von 2,6-Dichlor-4-nitranilin-diazoniumnitrat so zersetzlich, daß sich in ihr schon nach kurzer Zeit, ganz besonders rasch nach Zusatz von Natriumacetat, das Auftreten von Salzsäure und damit der Ersatz eines der Chloratome durch die Hydroxylgruppe bemerkbar macht:

$N \vdots N\cdot NO_3$, Cl, Cl, $NO_2$ (Benzolring) $\longrightarrow$ $N \vdots N\cdot NO_3$, Cl, OH, $NO_2$ (Benzolring)

2,6-Dichlor-4-nitranilin-diazoniumnitrat — 2-Chlor-6-oxy-4-nitranilin-diazoniumnitrat.

5. Analog der Reaktion mit Wasser setzen sich organische Säurehaloïde mit Wasserstoffsuperoxyd in der Weise um, daß der Rest $—O\cdot OH$ an die Stelle des Halogens tritt. So geht z. B. Acetylchlorid in *Peressigsäure* (bez. in *Acetyl-peroxyd* $CH_3\cdot CO\cdot O—O\cdot CO\cdot CH_3$) über [5]):

$$CH_3\cdot COCl \rightarrow CH_3\cdot CO\cdot O\cdot OH.$$

---

[1]) Vgl. darüber z. B. Otto Wallach, Terpene und Kampfer, Leipzig, Veit & Co., 1909, S. 74.

[2]) P. Walden, B. 28, 2766 (1895); B. 29, 133 (1896); Walden und Lutz, B. 30, 2795 (1897); Walden, B. 30, 3146 (1897); B. 32, 1833 (1899); B. 32, 1855 (1899); Emil Fischer, B. 39, 2895 (1906); B. 40, 489 (1907); Emil Fischer und Raske, B. 40, 1051 (1907); Emil Fischer und Scheibler, B. 41, 889 (1908); B. 41, 2891 (1908); B. 42, 1219 (1909); Emil Fischer, Scheibler u. Groh, B. 43, 2020 (1910); vgl. Scheibler, Inaug.-Dissertation, Berlin 1909, Ein Beitrag zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung.

[3]) Vgl. z. B.: Nölting und Battegay, B. 39, 79 (1906).

[4]) O. N. Witt, B. 42, 2957 (1909).

[5]) Vgl.: J. D'Ans und W. Friederich, B. 43, 1882 (1910).

### III. Ersatz von Halogen durch die Alkoxylgruppe.

Die hierher gehörenden Reaktionen dienen hauptsächlich zur Gewinnung von Äthern fett-aromatischer Alkohole nach dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot R.$$

Die Arbeitsmethoden, die bei dieser Umsetzung eingehalten werden, sind im Kapitel „Die Alkoxylgruppe" 2. Bd. 609—612 geschildert worden.

Hier sei bezüglich der Haftfestigkeit des Halogens bei derartigen Reaktionen nachgetragen, daß für die ausgesprochen lockere Bindung des Halogens in Verbindungen der Form Ar · CHCl · X und Ar · CHBr · X vor allem die α-Stellung des Halogens zum Benzolkern maßgebend ist [1]).

### IV. Ersatz von Halogen durch die Nitrogruppe.

(Vgl. im übrigen den Artikel „Nitrogruppe".)

Läßt man auf 2,4,6-Tribrom-m-kresol (I) bei 12—15° festes Natriumnitrit einwirken, so entsteht ein Gemisch zweier isomerer *Mononitro-dibrom-m-kresole* [2]) (II u. III):

I. (OH; Br, Br; $CH_3$; Br) ⟶ II. (OH; Br, $NO_2$; $CH_3$; Br) u. III. (OH; Br, Br; $CH_3$; $NO_2$)

Ebenso erhält man ein Gemisch von *4,6-Dibrom-2-nitrophenol* (II) und *2,6-Dibrom-4-nitrophenol* (III), wenn man eine Lösung von 2, 4, 6-Tribromphenol (I) in ca. der zwölffachen Gewichtsmenge Eisessig allmählich unter beständigem Schütteln bei 12—15° mit einer die berechnete um 10 % übersteigenden Menge festen Natriumnitrits versetzt und die Mischung dann in die fünffache Menge kalten Wassers gießt. Ausbeute: 97 % der Theorie [3]).

I. (OH; Br, Br; Br) ⟶ II. (OH; Br, $NO_2$; Br) u. III. (OH; Br, Br; $NO_2$)

### V. Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe.

Der Austausch von Halogen gegen die Aminogruppe ist besonders für die Darstellung von Aminosäuren und Polypeptiden von großer präparativer Bedeutung (siehe die Kapitel „Aminosäuren" 2. Bd. 890—893, 902, 904, 906, „Polypeptide" 2. Bd. 919 und „Aminogruppe"), ferner zur Darstellung von Säureamiden (2. Bd. 493, 579 und 1079).

Speziell über den Ersatz von Chlor durch die Aminogruppe in Chinonen siehe 2. Bd. 948.

---

[1]) J. v. Braun, B. 43, 1350 (1910).

[2]) Raiford und Heyl, Am. 43, 393; C. 1910, II, 153. — Vgl. Zincke, J. pr. [2], 61, 564 (1900).

[3]) Raiford und Heyl, Am. 43, 393; C. 1910, II, 153.

## VI. Ersatz von Halogen durch organische Reste unter Entstehung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung.

1. Läßt man auf einfach halogenierte organische Substanzen Agenzien einwirken, die halogenentziehend wirken, namentlich Metalle (vgl. oben S. 1124 ff.), so treten unter geeigneten Bedingungen zwei Moleküle der organischen Substanz zusammen, indem Halogen abgespalten wird und Kohlenstoff sich mit Kohlenstoff verknüpft (S. 1126), z. B.:

$$CH_3 \cdot J + J \cdot CH_3 + 2\,Na = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,NaJ.$$

Diese synthetischen Prozesse (Wurtz-Fittigsche Synthese usw.) sind im Kapitel „Kondensation" behandelt worden (2. Bd. 336—340).

Eine eigenartige Kondensation tritt gelegentlich ein, wenn man eine Chlor- oder Bromverbindung in acetoniger Lösung mit Jodnatrium behandelt (vgl. S. 1120, 1121 und S. 1125). Es entsteht z. B. *Tetraphenyl-äthylen* (II), wenn man Benzophenonchlorid (I) mit Jodnatrium behandelt [1]:

$$2\,\underset{\text{I.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CCl_2} + 4\,NaJ = \underset{\text{II.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C:C\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}} + 4\,NaCl + 2\,J_2.$$

**Darstellung von Tetraphenyl-äthylen aus Benzophenonchlorid** [1]. Man kocht 6 g Benzophenonchlorid mit 55 ccm n-Jodnatrium in Aceton acht Stunden, fällt mit Wasser, entfärbt mit schwefliger Säure und kristallisiert aus Benzol-Ligroïn um.

Dagegen geht der Prozeß nur bis zur Bildung von symm. *Dichlor-tetraphenyl-äthan*:

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CCl_2 + 2\,NaJ = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CCl \cdot CCl\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2\,NaCl + J_2,$$

wenn man in folgender Weise arbeitet.

**Darstellung von symm. Dichlor-tetraphenyl-äthan aus Benzophenonchlorid** [2]. Man läßt 200 g Benzophenonchlorid mit einer Lösung von 140 g Jodnatrium in 1000 ccm Aceton zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann das ausgeschiedene Gemenge des Dichlorids, Chlornatriums und der Verbindung $NaJ \cdot J_2$ ab, wäscht mit wenig Aceton, dann mit Wasser und zuletzt mit schwefligsäurehaltigem Wasser. Ausbeute: 120 g Dichlorid.

Ähnliche Kondensationen können unter Abspaltung von Halogenwasserstoff (siehe 2. Bd. 342—345) verlaufen (Zinckesche Synthese, Synthese nach Friedel-Crafts, Aldehydsynthese nach Gattermann-Koch) (I) oder unter Abspaltung halogenwasserstoffsaurer Salze (siehe 2. Bd. 345 ff.) (II):

I. $R \cdot \text{Halogen} + \text{Wasserstoff} \cdot R' = R \cdot R' + \text{Halogenwasserstoff}.$

II. $R \cdot \text{Halogen} + \text{Metall} \cdot R' = R \cdot R' + \text{Halogenmetall}.$

2. Eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung kommt ferner zustande, wenn man auf Halogenalkyle Zyankalium einwirken läßt:

$$R \cdot \text{Halogen} + KCN = R \cdot CN + \text{Halogenkalium}.$$

Hierüber siehe das Kapitel „Zyangruppe...", 2. Bd. 684, ferner 510 u. 899.

3. Bezüglich der Kernsynthesen, die mittels metallorganischer Verbindungen, z. B. mittels der Grignardschen Magnesiumverbindungen, ausführbar sind, sei auf das Kapitel „Metallorganische Verbindungen" verwiesen (2. Bd. 1011 ff.).

---

[1] Finkelstein, B. 43, 1532 (1910). [2] Finkelstein, B. 43, 1533 (1910).

## Übersicht über die in dem Abschnitt „Halogengruppe“ behandelten chemischen Umsetzungen.

(*Alph.* = aliphatischer Rest, z. B. $CH_3$, $C_2H_5$ . . . ; *Ar.* = aromatischer Rest, z. B. $C_6H_5$ . . .)

| Reaktionen | Reagenzien | Seite |
|---|---|---|
| **I. Darstellung und Reaktionen organischer Fluorkörper.** | | |
| $Alph. \cdot J \rightarrow Alph. \cdot Fl$ | AgFl | 1058 |
| $-CJ_3 \rightarrow -CFl_3$ | AgFl | 1058 |
| $CCl_4 \rightarrow CFl_4$ | AgFl | 1059 |
| $>CCl_2 \rightarrow >CFl_2$ | AgFl | 1059 |
| $-CO \cdot Cl \rightarrow -CO \cdot Fl$ | AgFl | 1059 |
| $Ar.\ N_2 \cdot Cl \rightarrow Ar.\ Fl$ | HFl | 1059 |
| **II. Darstellung und Reaktionen organischer Chlorkörper.** | | |
| $Alph. \cdot H \rightarrow Alph. \cdot Cl$ und $Ar. \cdot H \rightarrow Ar. \cdot Cl$ $\left(\geqslant CH \rightarrow \geqslant CCl\right)$ | Chlorgas ohne Katalysator | 1062 ff. |
| | Verdünntes Chlorgas | 1063/64 |
| | Naszierendes Chlorgas | 1064/65 |
| | Chlorgas unter Druck | 1065 |
| | Chlorgas mit physikalischen Katalysatoren (Wärme 1066; Licht 1066; dunkle elektr. Entladungen 1067) | 1066/67 |
| | Chlorgas mit chemischen Katalysatoren (Fe u. Fe-Salze 1068; J 1068; S 1069; $SbCl_3$ u. $SbCl_5$ 1069; $MoCl_5$ 1069; $PCl_5$ 1069) | 1068 ff. |
| | Chlorverbindungen ($PCl_5$ 1071; $SbCl_5$ 1072; $COCl_2$ 1072; $SO_2Cl_2$ 1073/74; HClO und Hypochlorite 1074/75) | 1071 ff. |
| $Ar. \cdot Br \rightarrow Ar. \cdot Cl$ | Chlorgas | 1063 |
| $Ar. \cdot J \rightarrow Ar. \cdot JCl_2$ | Chlorgas | 1063 |
| $-CHO \rightarrow -COCl$ | Chlorgas | 1063 |
| $\underbrace{>C:O}$ $\rightarrow >C:Cl_2$ Ketone, Aldehyde, Säurezyanide, Säureamide usw. | Chlorverbindungen ($COCl_2$) | 1079 |
| $\underbrace{\geqslant C \cdot OH}$ $\rightarrow \geqslant C \cdot Cl$ Alkohole, Phenole, Karbonsäuren, Sulfonsäuren . . . | Chlorverbindungen (HCl 1077; $COCl_2$ 1079; $PCl_3$ 1079; $POCl_3$ 1079; $PCl_5$ 1081; $SOCl_2$ 1084; $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ u. Homologe 1084) | 1077 ff. |
| $-CO \cdot NH- \rightarrow -C(Cl):N-$ | Chlorverbindungen ($POCl_3$) | 1080 |
| $>C:C< \rightarrow >C(Cl) \cdot C(Cl)<$ | Chlorgas | 1062 |
| $-C\,\vdots\,C- \rightarrow -C(Cl_2) \cdot C(Cl_2)-$ | Chlorgas ohne Katalysator | 1062 |
| | Chlorgas mit Katalysator | 1069 |
| $>C:C< \rightarrow >C(H) \cdot C(Cl)<$ | Salzsäure | 1070 |
| $>C:C< \rightarrow >C(OH) \cdot C(Cl)<$ | Unterchlorige Säure (HClO) | 1071 |

| Reaktionen | Reagenzien | Seite |
|---|---|---|
| >C:C< → >C(Cl)·C(COCl)< | Phosgen ($COCl_2$) | 1071 |
| >C:C< → >C(Cl)·C(NO)< | Nitrosylchlorid (NOCl) | 1071 |
| Ar.·$NH_2$ → Ar.·$N_2$·Cl → Ar.·Cl | Kupferchlorür (oder HCl + Cu) | 1075 |
| Alph.·$NH_2$ → Alph.·Cl | Nitrosylchlorid (oder NO + Cl) | 1076 |
| Alph.·Cl → Alph.·J | Jodnatrium | 1118—1121 u. 1121/22 |

### III. Darstellung und Reaktionen organischer **Brom**körper.

| Reaktionen | Reagenzien | Seite |
|---|---|---|
| Alph.·H → Alph.·Br und Ar.·H → Ar.·Br (⫤C·H → ⫤C·Br) | Elementares Brom ohne Katalysator | 1087/88 |
| | Gelöstes Brom (in Wasser 1090; in Alkohol 1090; in Eisessig 1090; in halogenhaltigen Lösungsmitteln 1091) | 1089 ff. |
| | Naszierendes Brom | 1091 |
| | Dampfförmiges Brom (bei gewöhnl. Druck 1093; bei erhöhtem Druck 1094) | 1093—1094 |
| | Elementares Brom mit Katalysatoren | 1094/95 |
| | Bromverbindungen ($S_2Br_2$ 1096; HBr u. $Cu_2Br_2$ 1096; HBrO 1097; NOBr oder NO + Br 1097) | 1096—1098 |
| Alph.·J → Alph.·Br | Elementares Brom ohne Katalysator | 1087 |
| >C·OH → >C·Br | Bromwasserstoff | 1098 |
| Alkohole, Phenole, Karbonsäuren.. | Phosphorbromide (oder P + Br) (Br + P 1099; $PBr_3$ 1101; $PBr_5$ 1101) | 1099—1102 |
| Ar.·OH → Ar.·OBr | Gelöstes Brom | 1090 |
| >C:O → >C:$Br_2$ <br> Aldehyde, Ketone ... | Phosphorbromide (oder P + Br) | 1099—1102 |
| >C:C< → >C(Br)·C(Br)< | Elementares Brom | 1085 |
| >C:C< → >C(Br)·C(H)< | Bromwasserstoff | 1095 |
| >C:C< → >C(Br)·C(OH)< | Unterbromige Säure (HBrO) | 1096 |
| Ar.·$NH_2$ → Ar.·$N_2$·Br → Ar·Br | Bromwasserstoffsäure und ihr Cuprosalz ($Cu_2Br_2$) | 1096 |
| Alph.·$NH_2$ → Alph.·Br | Nitrosylbromid (oder NO + Br) | 1097 |
| Alph.·Br → Alph.·$NO_3$ | Silbernitrat | 1121 |
| Alph.·Br → Alph.·J | Jodnatrium | 1118—1121 u. 1121/22 |

### IV. Darstellung und Reaktionen organischer **Jod**körper.

| Reaktionen | Reagenzien | Seite |
|---|---|---|
| Alph.·H → Alph.·J und Ar.·H → Ar.·J (⫤C·H → ⫤C·J) | Festes Jod ohne Zusatz von Oxydationsmitteln | 1103/04 |
| | Naszierendes Jod | 1104/05 |
| | Gelöstes Jod (in wäßriger KJ-Lösung 1106; in Alkohol 1108) | 1106—1108 |

| Reaktionen | Reagenzien | Seite |
|---|---|---|
| | Elementares Jod + Oxydationsmittel ($J + HJO_3$ 1110; $J + HgO$ 1111; $J + H_2SO_4$ 1111) | 1109—1111 |
| | Schwefeljodür ($S_2J_2$) (naszierendes Jod) | 1105 |
| | Jodverbindungen ($JCl$ u. $JCl_3$ 1113; Alkali-hypojodite 1114) | 1113—1115 |
| Alph. · Cl u. Alph. · Br → | Jodwasserstoff | 1117 |
| Alph. · J u. Ar. · Cl u. Ar. · Br → Alph. · J | Jodide (KJ 1119; NaJ 1120) | 1118—1121 u. 1121/22 |
| (>C · Cl[Br] → >C · J) | | |
| >C · OH → >C · J | Jodwasserstoff | 1116 |
| | Phosphorjodid | 1116 |
| | Phosphor und Jod | 1116 |
| >C : C< → >C(J) · C(J)< | Festes Jod | 1108 |
| | Gelöstes Jod (in wäßr. KJ-Lösung 1108; in Alkohol 1109; in Benzol 1109) | 1108/09 |
| >C : C< → >C(J) · C(Cl)< | Chlorjod | 1109 |
| >C : C< → >C(J) · C(H)< | Jodwasserstoff | 1112 |
| >C : C< → >C(J) · C(OH)< | Unterjodige Säure (HJO) | 1113 |
| Ar. · $NH_2$ → Ar. · $N_2$ · J → Ar. · J | Jodwasserstoffsäure | 1115 |
| Alph. · J → Alph. · $NO_3$ | Silbernitrat | 1121 |
| **V. Einige gemeinsame Reaktionen organischer Chlor-, Brom- und Jodkörper.** | | |
| >C(Hlg.) · C(Hlg.)< → >C : C< | Metalle, Jodnatrium . . . | 1124 ff. |
| >C(Hlg.) · C(H)< → >C : C< | Alkoholisches Kali usw. | 1125 |
| >C · Hlg. → >C · C< | Metalle usw. | 1126; 1129 |
| >C · Hlg. → >C · H | Metalle usw. | 1126 |
| >C · Hlg. → >C · OH | Wasser usw. | 1126/27 |
| >C · Hlg. → >C · O · OH | Wasserstoffsuperoxyd | 1127 |
| >C · Hlg. → >C · O · C< | Metallalkoholate | 1128 |
| >C · Hlg. → >C · $NO_2$ | Natriumnitrit usw. | 1128 |
| >C · Hlg. → >C · $NH_2$ | Ammoniak usw. | 1128 |
| >C · Hlg. → >C · CN | Kaliumzyanid | 1129 |

# Die Nitrogruppe

bearbeitet von

**Dr. J. Houben,** Privatdozent an der Universität Berlin.

(Mit 1 Abbildung.)

## Einleitung.

Die Nitrogruppe kann, je nachdem man in ihr 3- oder 5-wertigen Stickstoff voraussetzt, entweder nach Formel I oder nach Formel II[1]) zusammengesetzt sein:

$$\text{I} \quad -\overset{\text{V}}{\text{N}}\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\nearrow \text{O} \\ \searrow\!\!\!\searrow \text{O}\end{matrix} \qquad\qquad \text{II} \quad -\overset{\text{III}}{\text{N}}\begin{matrix}\diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O}\end{matrix}$$

**Als Nitroverbindungen werden demnach nur solche Substanzen bezeichnet, deren Nitrorest mit dem Stickstoff an das kohlenstoffhaltige Radikal gebunden ist.** Ist dagegen die $NO_2$-Gruppe mittels des Sauerstoffs an ein Radikal gebunden, so entsteht ein Derivat der salpetrigen Säure, ein Nitrit, z. B.: R·O·N:O (vgl. 2. Bd. 811).

Ebenso sprechen wir nicht von einer Nitroverbindung, wenn sich das kohlenstoffhaltige Radikal etwa mittels eines ihm selbst eigenen Sauerstoffatoms an den Stickstoff der Nitrogruppe kettet:

$$\text{R}\cdot\text{O}-\text{N}\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\nearrow \text{O} \\ \searrow\!\!\!\searrow \text{O}\end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad \text{R}\cdot\text{O}-\text{N}\begin{matrix}\diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O}\end{matrix}$$

Dadurch entsteht vielmehr ein Ester der Salpetersäure (vgl. 2. Bd. 810).

Ist die Stickstoffvalenz der Nitrogruppe statt an Kohlenstoff an das Stickstoffatom eines Radikals gebunden, so sprechen wir von der Nitroverbindung als von einem Nitramin oder Nitrimin, z. B. $CH_3 \cdot NH \cdot NO$ und $R_2 : C : N \cdot NO$.

Entsprechend dem Gesagten sind Verbindungen vom Typus der Salpetrigsäure- und Salpetersäure-ester im vorliegenden Kapitel nicht behandelt, auch wenn ihre Bezeichnung z. B. als „Nitroglyzerin" oder „Nitromannit" sie als Nitroverbindungen erscheinen läßt.

---

[1]) Das spektrochemische Verhalten der Nitrogruppe spricht nach Brühl für Formel II. J. W. Brühl, Ph. Ch. 16, 214 (1895); 25, 629 (1898). — Siehe auch J. W. Brühl, Ph. Ch. 26, 47; C. C. 1898, II, 169.

Die Darstellung von Nitroverbindungen durch Oxydation von Nitroso-, Oxim-, Amin- und Hydroxylaminogruppen ist im Kapitel „Oxydation" (2. Bd. S. 106, 107, 111—113) behandelt.

## A. Einführung der Nitrogruppe in organische Verbindungen.

### Allgemeines.

*Die Einführung von Nitrogruppen in organische Verbindungen, die sogenannte Nitrierung, erfolgt zumeist mit Hilfe der Salpetersäure.*

Nachstehende Tabelle gibt über die Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Konzentration Aufschluß: Diese Werte spielen bei der Nitrierung eine wichtige Rolle.

**Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Konzentration bei 15° (bezogen auf Wasser von 4°).** (Nach G. Lunge.)

| Volumgewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer) | Grade Beaumé | 100 Gewichtsteile enthalten g | | 1 l enthält kg | | Volumgewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer) | Grade Beaumé | 100 Gewichtsteile enthalten g | | 1 l enthält kg | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $N_2O_5$ | $NO_3H$ | $N_2O_5$ | $NO_3H$ | | | $N_2O_5$ | $NO_3H$ | $N_2O_5$ | $NO_3H$ |
| 1,000 | 0 | 0,08 | 0,10 | 0,001 | 0,001 | 1,270 | 30,6 | 36,75 | 42,87 | 0,467 | 0,544 |
| 1,010 | 1,4 | 1,62 | 1,69 | 0,016 | 0,019 | 1,280 | 31,5 | 38,07 | 44,41 | 0,487 | 0,568 |
| 1,020 | 2,7 | 3,17 | 3,70 | 0,033 | 0,038 | 1,290 | 32,4 | 39,39 | 45,95 | 0,508 | 0,593 |
| 1,030 | 4,1 | 4,71 | 5,50 | 0,049 | 0,057 | 1,300 | 33,3 | 40,71 | 47,49 | 0,529 | 0,617 |
| 1,040 | 5,4 | 6,22 | 7,26 | 0,064 | 0,075 | 1,310 | 34,2 | 42,06 | 49,07 | 0,551 | 0,643 |
| 1,050 | 6,7 | 7,71 | 8,99 | 0,081 | 0,094 | 1,320 | 35,0 | 43,47 | 50,71 | 0,573 | 0,669 |
| 1,060 | 8,0 | 9,15 | 10,68 | 0,097 | 0 113 | 1,330 | 35,8 | 44,89 | 52,37 | 0,597 | 0,697 |
| 1,070 | 9,4 | 10,57 | 12,33 | 0,113 | 0,132 | 1,340 | 36,6 | 46,35 | 54,07 | 0,621 | 0,725 |
| 1,080 | 10,6 | 11,96 | 13,95 | 0,129 | 0,151 | 1,350 | 37,4 | 47,82 | 55,79 | 0,645 | 0,753 |
| 1,090 | 11,9 | 13,31 | 15,53 | 0,145 | 0,169 | 1,360 | 38,2 | 49,35 | 57,57 | 0,671 | 0,783 |
| 1,100 | 13,0 | 14,67 | 17,11 | 0,161 | 0,188 | 1,370 | 39,0 | 50,91 | 59,39 | 0,698 | 0,814 |
| 1,110 | 14,2 | 16,00 | 18,67 | 0,177 | 0,207 | 1,380 | 39,8 | 52,52 | 61,27 | 0,725 | 0,846 |
| 1,120 | 15,4 | 17,34 | 20,23 | 0,195 | 0,227 | 1,390 | 40,5 | 54,20 | 63,23 | 0,753 | 0,879 |
| 1,130 | 16,5 | 18,66 | 21,77 | 0,211 | 0,246 | 1,400 | 41,2 | 55,97 | 65,30 | 0,783 | 0,914 |
| 1,140 | 17,7 | 19,98 | 23,31 | 0,228 | 0,266 | 1,410 | 42,0 | 57,86 | 67,50 | 0,816 | 0,952 |
| 1,150 | 18,8 | 21,29 | 24,84 | 0,245 | 0,286 | 1,420 | 42,7 | 59,83 | 69,80 | 0,849 | 0,991 |
| 1,160 | 19,8 | 22,60 | 26,36 | 0,262 | 0,306 | 1,430 | 43,4 | 61,86 | 72,17 | 0,885 | 1,032 |
| 1,170 | 20,9 | 23,90 | 27,88 | 0,279 | 0,326 | 1,440 | 44,1 | 64,01 | 74,68 | 0,921 | 1,075 |
| 1,180 | 22,0 | 25,18 | 29,38 | 0,297 | 0,347 | 1,450 | 44,8 | 66,24 | 77,28 | 0,961 | 1,121 |
| 1,190 | 23,0 | 26,47 | 30,88 | 0,315 | 0,367 | 1,460 | 45,4 | 68,56 | 79,98 | 1,001 | 1,168 |
| 1,200 | 24,0 | 27,74 | 32,36, | 0,333 | 0,388 | 1,470 | 46,1 | 71,06 | 82,90 | 1,045 | 1,219 |
| 1,210 | 25,0 | 28,99 | 33,82 | 0,351 | 0,409 | 1,480 | 46,8 | 73,76 | 86,05 | 1,092 | 1,274 |
| 1,220 | 26,0 | 30,24 | 35,28 | 0,369 | 0,430 | 1,490 | 47,4 | 76,80 | 89,60 | 1,144 | 1,335 |
| 1,230 | 26,9 | 31,53 | 36,78 | 0,387 | 0,452 | 1,500 | 48,1 | 80,65 | 94,09 | 1,210 | 1,411 |
| 1,240 | 27,9 | 32,82 | 38,29 | 0,407 | 0,475 | 1,510 | 48,7 | 84,09 | 98,10 | 1,270 | 1,481 |
| 1,250 | 28,8 | 34,13 | 39,82 | 0,427 | 0,498 | 1,520 | 49,4 | 85,44 | 99,67 | 1,299 | 1,515 |
| 1,260 | 29,7 | 35,44 | 41,34 | 0,447 | 0,521 | | | | | | |

**Verdünnung stärkerer Säure mit schwächerer oder mit Wasser.** Soll eine starke Säure A mit einer schwachen B zu einer Säure C von dazwischenliegendem Prozentgehalt verdünnt werden — was unter Umständen ökonomischer sein kann, als einfaches Verdünnen mit Wasser —, so ist die Differenz der Prozentgehalte von A und C gleich der benötigten Gewichtsmenge an B, die Differenz der Gehalte von B und C gleich der benötigten Gewichtsmenge an A. Soll z. B. aus 88,3- und 29,7-prozentiger Säure 53,9-prozentige hergestellt werden, so benötigt man 88,3 — 53,9 = 34,4 g der 29,7-prozentigen und 53,9 — 29,7 = 24,2 g der hochprozentigen Säure, die zusammengemischt 34,4 + 24,2 = 58,6 g der gewünschten 53,9-prozentigen Säure ergeben. Soll eine bestimmte Gewichtsmenge der Säure C dargestellt werden und genügen die angenäherten Werte, soweit man sie durch einfache Multiplikation oder Division der gefundenen Werte erreichen kann, nicht, so ist der Quotient aus der gewünschten und der wie oben errechneten Gewichtsmenge zugleich der Faktor, mit dem jede der beiden obigen Differenzen (Prozentgehalt von A minus Prozentgehalt von C; Prozentgehalt von C minus Prozentgehalt von B) zu multiplizieren ist.

Ist an Stelle der schwachen Säure B Wasser zur Verdünnung gewählt, so bleibt die Berechnungsart dieselbe, vereinfacht sich aber. Soll z. B. aus 76,2-prozentiger Säure 23,1-prozentige hergestellt werden, so hat man 76,2 — 23,1 = 53,1 g Wasser mit 23,1 — 0 = 23,1 g der 76,2-prozentigen Säure zu mischen, um 76,2 g der 23,1-prozentigen Säure zu erhalten.

Der Einfluß des Wassers auf die Wirkung der Salpetersäure ist beträchtlich. Namentlich die oxydierende Wirkung der Salpetersäure ist im Wesentlichen von einem Wassergehalt der Säure abhängig. Je wasserfreier die Säure ist, desto mehr treten oxydierende Wirkungen zugunsten der nitrierenden zurück. Acetyl- und Benzoyl-nitrat, Diacetylsalpetersäure u. a. verdanken ihre günstige von oxydativen Einflüssen in vielen Fällen freie Wirkungsweise z. T. wohl dem Umstande, daß man sie in wasserfreien Lösungsmitteln zur Anwendung bringen kann.

Der Einfluß der Temperatur auf die Wirkungsweise der Salpetersäure geht dahin, daß ihre nitrierende Kraft mit sinkender Temperatur weniger geschwächt wird als ihre oxydierende. Das ist namentlich bei der Behandlung von Aldehyden und oxydablen Verbindungen mit Salpetersäure zu beachten.

Der Einfluß konzentrierter Schwefelsäure auf Salpetersäure, wie er bei der sogenannten Nitriersäure oder Salpeterschwefelsäure in die Erscheinung tritt, wirkt ebenfalls ihren oxydierenden Eigenschaften entgegen. Zum Teil erklärt sich dies vielleicht aus der Bindung des Wassers durch die Schwefelsäure, da dieses ja die oxydierende Wirkung der Salpetersäure begünstigt; zum Teil aber liegt auch noch eine spezifische Wirkung der Schwefelsäure vor, die vielleicht mit der von Markownikoff[1]) vermuteten Anwesenheit von Nitroschwefelsäure zusammenhängt.

Der Einfluß der salpetrigen Säure, die oft in der Salpetersäure enthalten ist, ist ebenfalls von großer Wichtigkeit und veranlaßt unter Umständen Reaktionen, die mit reiner Salpetersäure ausbleiben. Hierzu gehört besonders die S. 1162 besprochene Einwirkung auf aliphatische Ketone. Auffallend ist auch der Einfluß, den Untersalpetersäure oder salpetrige Säure auf das Volumgewicht der Salpetersäure ausübt. Sie erhöht dasselbe in merkbarer Weise[2]).

---

[1]) Markownikoff, B. 32, 1444 (1899).
[2]) Vgl. z. B. Winteler, Ch. Z. (1905), 689.

**Korrekturen für die Volumgewichte von Salpetersäure, welche Untersalpetersäure** enthält (Lunge und Marchlewski).

Bei Säuren von 1,49 Volumgewicht $\left(\text{bei } \frac{15^0}{4^0}\right)$ muß man die folgenden Abzüge machen, um das der wirklich vorhandenen Salpetersäure entsprechende Volumgewicht zu finden, wenn die beistehenden Gehalte an $N_2O_4$ vorhanden sind.

| Proz. $N_2O_4$ | Änderung des Volumgewichts | Proz. $N_2O_4$ | Änderung des Volumgewichts | Proz. $N_2O_4$ | Änderung des Volumgewichts |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,25 | 0,0005 | 4,50 | 0,0288 | 8,75 | 0,0583 |
| 0,50 | 0,0008 | 4,75 | 0,0305 | 9,00 | 0,0600 |
| 0,75 | 0,0015 | 5.00 | 0,0323 | 9,25 | 0,0616 |
| 1,00 | 0,0030 | 5,25 | 0,0337 | 9,50 | 0,0633 |
| 1,25 | 0,0048 | 5,50 | 0,0360 | 9,75 | 0,0650 |
| 1,50 | 0,0068 | 5,75 | 0,0378 | 10,00 | 0,0660 |
| 1,75 | 0,0078 | 6,00 | 0,0395 | 10,25 | 0,0682 |
| 2,00 | 0,0105 | 6,25 | 0,0418 | 10,50 | 0,0698 |
| 2,25 | 0,0125 | 6,50 | 0,0430 | 10,75 | 0,0714 |
| 2,50 | 0,0143 | 6,75 | 0,0448 | 11,00 | 0,0730 |
| 2,75 | 0,0163 | 7.00 | 0,0465 | 11,25 | 0,0745 |
| 3,00 | 0,0180 | 7,25 | 0,0472 | 11,50 | 0,0760 |
| 3,25 | 0,0199 | 7,50 | 0,0500 | 11,75 | 0,0775 |
| 3,50 | 0,0217 | 7,75 | 0,0517 | 12,00 | 0,0785 |
| 3,75 | 0,0235 | 8,00 | 0,0533 | 12,25 | 0,0805 |
| 4,00 | 0,0253 | 8.25 | 0,0550 | 12,50 | 0,0820 |
| 4,25 | 0,0269 | 8,50 | 0,0566 | 12,75 | 0,0835 |

**Befreiung der Salpetersäure von salpetriger Säure**[1]. Salpetersäure, die von salpetriger Säure befreit werden soll, wird mit ca. 6 g Harnstoff auf den Liter aufgekocht. Es vollzieht sich folgende Reaktion:

$$CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + N_2O_3 = CO_2 + 2\,N_2 + 2\,H_2O.$$

Die in der Salpetersäure noch gelösten Gase werden durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom ausgetrieben.

Besonders unangenehm kann die Gegenwart salpetriger Säure bei Nitrierungen von Arylaminen werden, da Bildung von Diazoverbindungen zu befürchten ist. Es empfiehlt sich daher manchmal, durch Zusatz von Harnstoff direkt zum Nitriergemisch die salpetrige Säure zu entfernen. Nölting und Stöcklin empfehlen dieses Mittel namentlich für die Nitrierung des Cumidins[1]. Anderseits ist aber auch im Auge zu zu behalten, daß die zur Nitrierung der Amine fast ausschließlich angewandte Nitriersäure durch ihren Gehalt an konzentrierter Schwefelsäure Diazotierungen verhindert. Hierüber vergleiche man interessante Mitteilungen von O. N. Witt[2].

[1]) Noelting und Stoecklin, B. 24, 566 (1891).
[2]) O. N. Witt, B. 42, 2954 (1909).

### Regelmäßigkeiten bei der Nitrierung.

Bei der Nitrierung aromatischer Substanzen lassen sich einige Substitutionsregelmäßigkeiten feststellen.

**a)** Sind in der zu nitrierenden Substanz Substituenten „erster Klasse“ vorhanden, nämlich

$$—CH_3,\ —CH_2R,\ —CH_2Cl,\ —Cl,\ —Br,\ —J,\ —OH,\ —OR,\ —NH_2,\ —NHCOCH_3,\ —NHCOC_6H_5,\ —N(CH_3)_2,$$

so dirigieren sie eintretende Nitrogruppen in die o- und daneben in die p-Stellung.

Substituenten „zweiter Klasse“,

$$—CHO,\ —COOH,\ —COR,\ —CN,\ —SO_3H,\ —SO_2,\ —CCl_3,\ —NO_2,$$

dirigieren die Nitrogruppe in m-Stellung [1]). Diese Regelmäßigkeiten sind indessen zum Teil wenig ausgeprägt und von der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur, der Art des Nitrierungsmittels stark beeinflußt. So liefert Alizarin mit Nitriersäure $\alpha$-, mit Stickoxyden $\beta$-Nitroalizarin, das Benzylchlorid bei — 15⁰ fast nur p-, bei gewöhnlicher Temperatur aber auch ziemlich viel o-Nitroverbindung [2]). Naphtalin, bei — 50 bis — 60⁰ in Nitriersäure eingetragen, gibt neben 1·5- in beträchtlicher Menge 1·3-Dinitronaphtalin [3]), in der Wärme an Stelle des letzteren aber 1·8-Dinitroverbindung. Von welcher Wichtigkeit die Beachtung solcher Einflüsse sein kann, lehrt die Nitrierung der Phenylessigsäure, deren o-Nitroderivat bei den Indigountersuchungen v. Baeyers eine so wichtige Rolle spielte und erst durch Nitrierung in der Wärme in erheblicherer Menge von ihm gewonnen wurde [4]).

**b)** Eine Änderung der dirigierenden Kraft eines Substituenten muß dann vor allem in die Erscheinung treten, wenn der chemische Charakter des Lösungsmittels den der dirigierenden Gruppe durch Neutralisation usw. stark zu beeinflussen vermag, wie es bei der Nitrierung der Arylamine in konzentrierter Schwefelsäure geschieht. In der Tat dirigiert unter diesen Bedingungen die Amidogruppe den Nitrorest in die Metastellung [5]). Ebenso läßt eine Neutralisierung der Carboxyl- oder Sulfosäuregruppe durch ein stark alkalisches Lösungsmittel von geringer dissozierender Kraft eine erhebliche Änderung der dirigierenden Tendenz dieser Gruppen voraussehen.

**c)** Besitzt die zu nitrierende Verbindung mehrere Substituenten, so konkurrieren die dirigierenden Einflüsse derselben.

**d)** Katalytisch wirkende Einflüsse auf den Verlauf von Nitrierungen werden von Holdermann dem Merkurinitrat zugeschrieben [6]). Doch bleiben sie nach ihm auf das Gebiet der Anthrachinone beschränkt. In der Benzol- und Naphtalinreihe lassen sie sich nicht erkennen.

## I. Austausch von Wasserstoff gegen die Nitrogruppe.

### a) Nitrierung mittels verdünnter Salpetersäure.

*Besonders bei der Nitrierung der Paraffine und aliphatischer Verbindungen hat sich die verdünnte Salpetersäure im Gegensatz zur konzen-*

---

[1]) Vgl. z. B. Hübner, A. 222, 67 (1883).

[2]) Strakosch, B. 6, 1056 (1873); vgl. Noelting, B. 17, 386 (1884).

[3]) Pictet, C. r. 116, 815 (1893).

[4]) A. v. Baeyer, Gesammelte Werke (1905), Bd. I, XLVI; B. 11, 582 (1878). — Vgl. Radziszewski, B. 2, 207 (1869); B. 3, 648 (1870).

[5]) Noelting u. Collin, B. 17, 261 (1884). [6]) K. Holdermann, B. 39, 1258 (1906).

*trierten Säure bewährt, die hier entweder gar nicht oder wenig einheitlich und oxydierend wirkt.* So gibt Diisobutyl mit Salpetersäure der Dichte 1,075 bei 105—110° im Rohre erwärmt unter anderm *Nitrodiisobutyl,* $(CH_3)_2C(NO_2)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ [1]). Bei 120—125° entsteht kristallisierbares *Dinitro-diisobutyl* $(CH_3)_2C(NO_2)CH_2CH_2C(NO_2)(CH_3)_2$ [2]). Diisopropyl und Diisoamyl liefern ebenfalls auf diese Weise — letztgenanntes allerdings bei etwas höherer Temperatur — Nitroprodukte [3]).

Kohlenwasserstoffe, die sich bei 100° im Rohr nitrieren lassen, können auch beim Kochen mit Salpetersäure derselben Konzentration im offenen Gefäß nitriert werden. Doch nimmt in diesem Falle die Reaktion längere Zeit in Anspruch und die Ausbeute ist geringer. Neben primären Nitro- und Dinitroverbindungen entstehen dabei hauptsächlich — wie mit konzentrierter Salpetersäure, falls diese überhaupt angreift — Oxydationsprodukte [4]). Unter Umständen gelingt aber die Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure im offenen Gefäß nicht.

Die normalen und die quartären Paraffine $\left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C<\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right)$ unterscheiden sich von den andern nach Markownikoff in charakteristischer Weise dadurch, daß sie sich schwer nitrieren lassen [5]). So gibt sowohl das normale Hexan wie besonders das Isohexan, $(CH_3)_3C \cdot C_2H_5$, sehr schwierig ein Nitroderivat. Aus dem letztgenannten entsteht dabei das *Nitrohexan* $(CH_3)_3C \cdot CH(NO_2)CH_3$ [6]), ebenso aus dem Isoheptan der Formel $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ein *Nitroisoheptan,* $(CH_3)_3C \cdot CH(NO_2)CH_2 \cdot CH_3$. Doch ist dazu 27stündige Erwärmung des Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure der Dichte 1,235 auf 110°—115° erforderlich [7]). Konzentrierte Salpetersäure greift nicht an [8]).

Alkylierte Benzole nehmen, mit verdünnter Salpetersäure im Rohr erwärmt, die Nitrogruppe nicht in den Kern, sondern in die Seitenkette auf. So gibt Äthylbenzol, mit der 5—6fachen Menge verdünnter Salpetersäure der Dichte 1,075 im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 105—108° erhitzt, 44% der theoretischen Ausbeute an *α-Nitroäthylbenzol,* $C_6H_5CH(NO_2)CH_3$. Selbst 0,25-prozentige Salpetersäure wirkt unter diesen Bedingungen noch nitrierend auf das Äthylbenzol ein, während starke Salpetersäure 45 Tage lang mit dem Äthylbenzol bei Zimmertemperatur im geschlossenen Rohre stehen bleiben muß, wenn sie nitrierend wirken soll. Kochen des Äthylbenzols mit Salpetersäure der Dichte 1,075 im offenen Gefäß führt nicht zum Ziele. Aus Isopropylbenzol entsteht bei 100° im Rohr mit Salpetersäure der Dichte 1,075 *Phenylnitroisopropan,* $C_6H_5 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$ [9]), aus Butylbenzol *Phenylnitrobutan,* $C_6H_5CH(NO_2)CH_2CH_2CH_3$, aus Isobutylbenzol wenig *Phenylnitroisobutan,* $C_6H_5CH(NO_2)CH(CH_3)_2$. Tertiäres Butylbenzol läßt sich leicht nur bei ca. 130° mit etwas stärkerer Salpetersäure (Dichte 1,2) nitrieren. Dibenzyl gibt mit Salpetersäure der Dichte 1,075 bei 100° *Diphenylnitroäthylen,* $C_6H_5CH(NO_2)CH_2C_6H_5$ [10]). Auch

---

[1]) M. Konowalow, B. 28, 1853 (1895). [2]) M. Konowalow, B. 28, 1854 (1895).
[3]) M. Konowalow, B. 28, 1855, 1856 (1895).
[4]) R. A. Worstall, Am. 20, 202 (1898); Am. 21, 218 (1898). — C. C. 1899, I, 966. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Grenzkohlenwasserstoffe vgl. S. Nametkin, Ж 42, 581; C. C. 1910, II, 1376. [5]) Markownikoff, C. C. 1899, II, 472, 473.
[6]) Markownikoff, C. C. 1899, II, 473. [7]) Markownikoff, B. 33, 1906 (1900).
[8]) Markownikoff, B. 33, 1906 (1900). [9]) Konowalow, B. 28, 1856 (1895).
[10]) Konowalow, B. 28, 1860 (1895).

Toluol wird mit Salpetersäure der Dichte 1,12 bei 100° in der Seitenkette nitriert und liefert 50 % rohes *Phenylnitromethan,* $C_6H_5CH_2NO_2$ [1]), desgleichen Mesitylen, das bei längerem Kochen mit dem Nitrierungsmittel Mesitylensäure liefert [2]), viel *Xylylnitromethan,* $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NO_2$, wenn man es mit Salpetersäure der Dichte 1,155 nur so lange kocht, bis die ölige Schicht schwerer als die Nitrierungsflüssigkeit geworden ist [3]).

**Darstellung von Phenylnitromethan $C_6H_5CH_2NO_2$ durch Nitrierung von Toluol mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr.** Toluol wird mit der sechsfachen Menge verdünnter Salpetersäure der Dichte 1,075 fünf Stunden auf 105—108° im Rohr erhitzt, das Produkt mit Kalilauge alkalisch gemacht, ausgeäthert und die alkalische Lösung, die das Salz des Phenylnitromethans enthält, mit Kohlensäure (auch Borsäure oder Schwefelwasserstoff sind verwendbar) zerlegt. Es scheidet sich ein gelbes Öl, das Phenylnitromethan, ab, das mit Äther extrahiert wird. Man erhält ca. 50 % Ausbeute an rohem Phenylnitromethan. Das durch Destillation im Vakuum zu gewinnende reine Produkt siedet unter 35 mm Druck bei 141—142°.

Wie aus dem Mitgeteilten schon ersichtlich, werden bei der genannten Nitrierungsmethode mit Vorliebe „sekundäre“ und noch mehr „tertiäre“ Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe verdrängt, von dem „sekundären“ wieder diejenigen am leichtesten, die einem quartären Kohlenstoffatom benachbart sind [4]). Die verhältnismäßige Häufigkeit „tertiärer“ Wasserstoffatome in aromatischen Verbindungen erklärt vielleicht deren Leichtnitrierbarkeit, die eine Zeitlang — als die Methoden zur Nitrierung der Paraffine noch nicht aufgefunden waren — als wesentliches Merkmal der aromatischen Verbindungen galt, allerdings bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen erst gegenüber konzentrierter Säure in Erscheinung tritt.

Mit ausnehmender Leichtigkeit läßt sich Phenol schon durch verdünnte Salpetersäure nitrieren. Dabei entsteht indessen ein Gemisch von zwei Isomeren, o- und p-Nitrophenol.

**Nitrierung von Phenol mit verdünnter Salpetersäure zu o- und p-Nitrophenol [5]).** 50 g kristallisiertes Phenol werden langsam unter Umschütteln in 300 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,11 unter gleichzeitiger Kühlung durch kaltes Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich von Anfang an dunkelbraun und scheidet schon nach kurzer Zeit eine dunkle Harzmasse ab. Man läßt unter zeitweiligem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen, dekantiert die Säure so gut es geht, von dem abgeschiedenen Öl, wäscht dieses einige Male mit Wasser und unterwirft es in einem Dampfstrom der Destillation. Dabei geht nur die Orthoverbindung als reingelbes Öl über, welches in der Vorlage in langen Nadeln erstarrt. Ausbeute 15—20 g. Das Produkt bedarf keiner weiteren Reinigung. Schmelzpunkt 45°.

Zur Gewinnung der Paraverbindung wird der harzige Rückstand mit verdünnter Natronlauge und Tierkohle aufgekocht, filtriert und das dunkelgefärbte alkalische Filtrat eingedampft, sodann mit konzentrierter Natronlauge (1 : 1) versetzt. Dabei scheidet sich, zumal beim Abkühlen, das Natronsalz des p-Nitrophenols als gelbe kristallinische Masse ab. Diese wird von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Tonteller befreit, dann nochmals in wenig Wasser gelöst und in der gleichen Weise durch Natronlauge abgeschieden. Aus dem reinen Natronsalz gewinnt man durch Säuren das Nitrophenol als kristallinisch erstarrendes Öl, welches aus heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure umkristallisiert wird. Schmelzpunkt 114°.

---

[1]) Konowalow, B. 28, 1860, 1861 (1895).

[2]) Fittig, A. 141, 144 (1867); A. 147, 296 (1867).

[3]) Konowalow, B. 28, 1865 (1895). — Über die Nitrierung von Mesitylen vergleiche man noch Biedermann und Ledoux, B. 8, 37 (1875) sowie Fittig und Storer, A. 147, 2 (1867).

[4]) Vgl. Markownikoff, B. 33, 1907 (1900).

[5]) Vgl. Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 7. Aufl. S. 49 (Braunschweig 1905).

Auch in einigen anderen Fällen sind Phenole mit verdünnter Salpetersäure nitriert worden. Ihre Äther aber, so auch Anisol uud Phenetol, werden besser mit konzentrierterer Säure oder Nitriersäure oder mit den später besprochenen Acylnitraten (S. 1149) nitriert.

Aniline und Arylamine überhaupt können mit verdünnter Salpetersäure nicht nitriert werden, da sie Oxydation erleiden.

Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe verhalten sich nitrierenden Agentien gegenüber ganz anders wie die Benzolkohlenwasserstoffe. So lassen sich die Kohlenwasserstoffe der Hexamethylenreihe leicht mit verdünnter Salpetersäure nitrieren [1]), wenn sie damit im zugeschmolzenen Rohr nach der Konowalowschen Methode (S. 1151) erwärmt werden. Ist ein tertiäres Wasserstoffatom vorhanden, so wird dieses zuerst ersetzt.

Nach dieser Methode läßt sich auch Menthon in *Nitromenthon* überführen:

```
      C3H7                          C3H7
       |                             |
       CH                            C—NO2
      /  \                          /  \
   CH2    CO                     CH2    CO
    |      |        ——→           |      |
   CH2    CH2                    CH2    CH2
      \  /                          \  /
       CH                            CH
       |                             |
       CH3                           CH3
```

Über Einwirkung von Salpetersäure der Dichte 1,2 auf Methylzyklohexan und bei Gegenwart von Aluminiumsulfat vgl. Nametkin [2]).

## b) Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure.

*In manchen Fällen vermag man organische Verbindungen einfach durch Auflösen in konzentrierter Salpetersäure zu nitrieren.* Immerhin spielt die konzentrierte Salpetersäure für die Nitrierung aliphatischer Verbindungen eine geringe Rolle.

***Darstellung konzentrierter Salpetersäure aus Salpeter.*** *Getrockneter Salpeter wird in einer Retorte auf dem Wasserbade mit einem Drittel der äquimolekularen Menge konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum erwärmt. Während Salpetersäure vom Volumgewicht 1,53 (bei 15°) überdestilliert, läßt man allmählich den Rest der Schwefelsäure nachlaufen. In der Retorte verbleibt Bisulfat.*

***Darstellung nahezu wasserfreier Salpetersäure aus rauchender Salpetersäure.*** *Man destilliert rauchende Salpetersäure langsam mit der doppelten Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure.*

***Darstellung völlig wasserfreier Salpetersäure der Zusammensetzung $NO_3H$*** [3]). *Annähernd wasserfreie Salpetersäure wird mit Stickstoffpentoxyd in der Art versetzt, daß eine etwas zu starke Lösung entsteht. Der Überschuß an Pentoxyd wird titrimetrisch bestimmt und durch Zugabe der erforderlichen Menge der noch etwas Wasser enthaltenden Säure beseitigt.*

***Darstellung roter rauchender Salpetersäure*** [4]). *a) 100 g Salpeter werden mit 3,5 g Stärke zerrieben und in einer Retorte mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Die Retorte darf nur zum dritten Teil gefüllt sein. Sie mündet, ohne Verkittung, durch ein über ein Meter langes Glasrohr in die Vorlage, die kalt gehalten wird. Die Destillation beginnt von selbst und wird durch sehr gelindes Erwärmen beendigt. Ausbeute 60 g rote, stark rauchende Säure.*

---

[1]) Konowalow, C. r. 121, 652 (1895); B. 26, R. 878 (1893); B. 28, R. 1054 (1895).
[2]) S. Nametkin, Ж 42, 691; C. C. 1910, II, 1377.
[3]) Lothar Meyer, B. 22, 23 (1889). [4]) Brunner, Dinglers polyt. J. 159, 355 (1861).

*b) Man kann auch Salpeter mit der halbmolekularen Menge konzentrierter Schwefelsäure destillieren. Das in erster Phase sich bildende Bisulfat reagiert bei höherer Temperatur weiter unter Bildung von Sulfat. Ein Teil der in Freiheit gesetzten Salpetersäure zerfällt in der Hitze, und es entsteht rote rauchende Salpetersäure.*

### 1. Nitrierung in der aliphatischen Reihe.

Normale Paraffine werden nach Markownikoff[1]) durch verdünnte Salpetersäure ebenso wie die quartären Paraffine recht schwer angegriffen. Konzentrierte Salpetersäure der Dichte 1,53 wirkt indessen schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die normalen Kohlenwasserstoffe langsam ein. Kohlenwasserstoffe mit einem tertiären Wasserstoffatom werden sogar energisch angegriffen, liefern aber neben einer geringen Menge von Polynitroderivaten ein- und zwei-basische Säuren, sowie Kohlensäure, so daß sich dieser Weg zur Darstellung von Nitroparaffinen nicht empfiehlt. In diesem Verhalten der Paraffine zeigt sich deutlich der Unterschied zwischen aliphatischen und Benzol-Kohlenwasserstoffen. Letzere können leicht durch konzentrierte Salpetersäure nitriert werden. (So wurde das Nitrobenzol von Mitscherlich zuerst aus Benzol und konzentrierter Salpetersäure dargestellt.)

Weit reaktiver gegenüber konzentrierter Salpetersäure als die Paraffine sind die aliphatischen Ketone. Manche derselben liefern mit Salpetersäure der Dichte 1,38 unter anderm Dinitroketone und Dinitroparaffine[2]). Der Prozeß ist indessen so zu erklären, daß zunächst mit salpetriger Säure, die infolge oxydativer Nebenwirkung der Salpetersäure auf einen Teil des Ketons entsteht, ein Isonitrosoketon erzeugt wird, das unter dem Einflusse der Salpetersäure einmal unter Erhaltung der Kohlenstoffkette ein Dinitroketon, weiterhin aber unter Spaltung der Kette Fettsäure und Dinitroparaffin bildet:

$$R \cdot CO \cdot CH_2R' \xrightarrow{NO_2H} R \cdot CO \cdot C(:NOH)R' \xrightarrow{NO_3H} R \cdot CO \cdot C(NO_2)_2R' \xrightarrow{H_2O} R \cdot COOH + R' \cdot CH(NO_2)_2.$$

Völlig reine Salpetersäure der Dichte 1,37 wirkt demgemäß in der Kälte auf solche Ketone nicht ein, während Zusatz von salpetriger Säure sofort zu lebhafter Reaktion führt[3]).

Das vorstehende Verfahren zur Darstellung von Nitroverbindungen ist naturgemäß ein sehr wenig glattes und liefert außer Fettsäuren noch andere Nebenprodukte, wie Diketone, Dikarbonsäuren, Nitrolsäuren usw.

Da nach dem oben angegebenen Schema beim Übergang des Isonitrosoketons in Dinitroketon wieder salpetrige Säure entstehen muß und also von neuem in Reaktion treten kann, so spielt sie in diesem Falle die Rolle eines Katalysators.

---

[1]) Markownikoff, C. C. 1899, I, 1064; II, 472, 473; B. 32, 1441 (1899); J. pr. [2] 59, 556 (1899). — Poni, C. C. 1902, II, 16. — Poni u. Costachescu, C. C. 1903, I, 624.

[2]) Man vergleiche hierüber Chancel, C. r. 86, 1405 (1878); C. r. 94, 399 (1882); C. r. 99, 1053 (1884). — Fileti und Ponzio, J. pr. [2] 50, 370 (1894); J. pr. 51, 498 (1895); J. pr. 55, 186 (1897); J. pr. 58, 362 (1898). — Über Darstellung von Diketonen aus Ketonen und Salpetersäure vgl. z. B. Fileti und Ponzio, J. pr. [2] 51, 498 (1895).

[3]) Behrend und Schmitz, A. 277, 313 (1893). — Behrend und Tryller, A. 283. 210 (1894). — Apetz und Hell, B. 27, 933 (1894).

Aus Aceton und Salpetersäure der Dichte 1,37 entsteht unter anderm *Acetyl-methylnitrolsäure,* $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOH)NO_2$ [1]).

Acetylenkohlenwasserstoffe werden zum Unterschiede von den Paraffinen durch konzentrierte Salpetersäure der Dichte 1,52 heftig angegriffen. Es bildet sich z. B. aus dem Acetylen unter anderm das *Nitroform*[2]):

$$\underset{\text{Acetylen}}{CH:CH} \longrightarrow \underset{\text{Nitroform.}}{CH(NO_2)_3}$$

Die Kohlenstoffkette wird also gesprengt.

Die konzentrierte Salpetersäure ist in einigen Fällen auch mit Erfolg zur Nitrierung von Fettsäuren verwandt worden. Darüber ist Näheres im Abschnitt „Austausch von Karboxyl gegen die Nitrogruppe" (S. 1166) gesagt.

Eisgekühlte rauchende Salpetersäure verwandelt Dimethyl-akrylsäureester, nicht aber andere ähnliche Ester in α-Nitroverbindung [3]).

Daß auch Amidogruppen in der aliphatischen Reihe mit konzentrierter Salpetersäure nitriert werden können, zeigt das folgende Beispiel [4]).

**Nitrierung von Nitrobiuret zu Dinitrobiuret mit wasserfreier Salpetersäure.** 2 Moleküle feingepulvertes Nitrobiuret werden in kleinen Portionen in reine wasserfreie Salpetersäure unter Kühlung mit einer Kältemischung eingetragen. Das Nitrobiuret löst sich ohne merkliche Reaktion auf. Ist alles gelöst, so filtriert man eventuell durch Glaswolle und dunstet die Flüssigkeit im Dunkeln über Natronkalk und Schwefelsäure im Vakuum ab. Das Dinitrobiuret bleibt kristallinisch zurück. Nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus sehr wenig Methylalkohol ist der Körper rein. Er verpufft bei 124°. Ausbeute 80 % der Theorie. Die Reaktion entspricht dem Schema:

$$\underset{\text{Nitrobiuret}}{NH_2CONHCONHNO_2} \longrightarrow \underset{\text{Dinitrobiuret}}{O_2N \cdot NH_2CONHCONHNO_2}$$

### 2. Nitrierung in der aromatischen Reihe.

Weit wichtiger als in der aliphatischen ist die konzentrierte Salpetersäure als Nitrierungsmittel in der aromatischen Reihe. Hier gelingt es, mittels derselben eine ganze Reihe von Nitroverbindungen zu bereiten, wenngleich ihr die Nitriersäure und andere Mittel in den meisten Fällen überlegen sind. Selbst beim Nitrieren mit wasserfreier Salpetersäure ist schließlich eine gewisse Menge Wasser, die durch den Substitutionsprozeß entsteht, im Reaktionsgemisch vorhanden, wodurch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure gesteigert, ihre Brauchbarkeit als Nitrierungsmittel folglich herabgesetzt wird.

Zum Nitrieren von Benzol und seinen Homologen empfiehlt sich die konzentrierte Salpetersäure im Vergleich mit der Nitriersäure nicht. Ganz befriedigend aber gelingt die Nitrierung von Naphtalin [5]). Die Nitrogruppe tritt dabei in α-Stellung.

**Nitrierung von Naphtalin mit konzentrierter Salpetersäure zu α-Nitronaphtalin.** Man läßt Naphtalin mit 5—6 Teilen Salpetersäure der Dichte 1,33 mehrere Tage in der Kälte stehen, filtriert ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet, reibt dann das Rohprodukt mit

---

[1]) Kane, Pogg. A. [2] 24, 473; Berzelius' Jb. 19, 589. — Fittig, A. 110, 43 (1859). — Behrend und Schmitz, B. 26, 626 (1893). — Man vergleiche Sandmeyer, B. 20, 641 (1887): Stickstoffoxyde auf Aceton. — Steffens, A. 309, 241 (1899).

[2]) Testoni und Mascarelli, R. A. L. [5] 10, I, 442; C. C. 1901, II, 177.

[3]) Bouveault und Wahl, C. r. 131, 687 (1900); C. C. 1900, II, 1099. — Vgl. A. Wahl, C. r. 132, 693 (1901); C. C. 1901, I, 881.

[4]) Thiele und Uhlfelder, B. 303, 95 (1898).

[5]) Aus der reichhaltigen Literatur vergleiche man besonders die neueren Versuchsreihen von Gaßmann, B. 29, 1243, 1521 (1896) sowie P. Friedlaender, B. 32, 3531 (1899). — Friedlaender und Scherzer, C. C. 1900, I, 409.

wenig Alkohol an, löst in kaltem Schwefelkohlenstoff, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Etwa vorhandenes Dinitronaphtalin bleibt beim nochmaligen Lösen in wenig Schwefelkohlenstoff zurück. Man destilliert nach der Filtration das Lösungsmittel wieder ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol. Feine gelbe, glänzende Nadeln vom F.P. 61°.

Läßt man die Salpetersäure bei höherer Temperatur auf Naphtalin einwirken, so erhält man *1,5-* und *1,8-Dinitronaphtalin*:

1,5- Dinitronaphtalin 1,8-

Hier ist aber schon die Anwendung von Nitriersäure vorteilhafter.

Anthracen wird von Salpetersäure zu *Anthrachinon* oxydiert, zugleich dieses nitriert. (Vgl. z. B. S. 979.)

Ebensowenig empfiehlt sich die Salpetersäure zur Nitrierung von Anthrachinon. Recht gut aber läßt sich Diacetyl-alizarin mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte zu *Diacetyl-4-nitroalizarin* nitrieren:

$\xrightarrow{NO_3H}$

Diacetylalizarin 4-Nitro-diacetylalizarin

Auch einige aromatische Aldehyde lassen sich unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln mit konzentrierter Salpetersäure in Nitroderivate verwandeln.

Nitriert man m-Methoxybenzaldehyd, indem man ihn (25 g) auf einmal in stark unter 0° abgekühlte Salpetersäure der Dichte 1,46 (125 g) einträgt und eine Stunde bei + 10° stehen läßt, so erhält man ziemlich glatt *zwei* durch Benzol voneinander zu trennende *Nitrobenzaldehyde*[1]).

Ebenso entstehen *zwei isomere Nitrosalizylaldehyde* ($CHO : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$ und $1 : 2 : 3$) neben Nitrosalizylsäure, wenn man Salizylaldehyd durch vorsichtiges Eintragen in rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung nitriert (oder mit verdünnter Salpetersäure kocht)[2]).

Thiophen läßt sich in *Nitro-* und *Dinitro-Triophon* verwandeln, wenn man es durch einen Luftstrom roter rauchender Salpetersäure zuführt. Auf 25 ccm Salpetersäure kommen 8 ccm Thiophen[3]).

**Nitrierung von Acetophenon mit konzentrierter Salpetersäure zu m- und o-Nitroacetophenon**[4]). In 500 g auf — 10° abgekühlte Salpetersäure der Dichte 1,51 trägt man unter beständigem Rühren mittels der Turbine so langsam 50 g Acetophenon ein, daß die Temperatur nicht über — 8° steigt. Nach 15 Minuten langem Stehen wird die Flüssigkeit unter Rühren langsam auf 4 l Eis gegossen. Dabei scheidet sich eine plastische Masse, hauptsächlich m-Nitroacetophenon, ab. Ohne Verzug werden nach leichtem Absaugen die Mutterlaugen mit gepulverter Soda, hierauf mit Natronlauge abgesättigt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der getrocknete Ätherauszug liefert bei Verarbeitung von 200 g Acetophenon 85 g öliges, fast reines Nitroacetophenon. Bei längerem Stehen fallen aus ihm einige Kristalle vom m-Nitroacetophenon aus. Die plastische Masse wird scharf vom anhaftenden Öle abgesogen, wobei sie allmählich hart wird. Sie löst sich in Äther und kristallisiert daraus und gibt beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge nur wenig Nitrobenzoësäure ab. Aus den eingeengten Mutterlaugen gewinnt man ebenfalls nur m- und

[1]) P. Friedlaender und Schreiber, B. 28, 1385 (1895). — Vgl. Rieche, B. 22, 2348 (1889). [2]) C. Taege, B. 20, 2109 (1887).

[3]) V. Meyer und Stadler, B. 17, 2648 (1884).

[4]) R. Camps, Ar. 240, 6 und 423.

o-Verbindung. So liefert die plastische Masse 147 g m- neben 33 g o-Nitroacetophenon. Die Gesamtausbeute beträgt danach 44,5 % o- und 55,4 % m-Nitroacetophenon, gleich 96 % der Theorie.

**Nitrierung von Benzylzyanid mit rauchender Salpetersäure**[1]. Man trägt 1 Teil Benzylzyanid in 9 Teile rauchender Salpetersäure unter Abkühlung ein und gießt dann in etwa 40 Teile Wasser. Man erhält eine bald erstarrende Emulsion, welche, abfiltriert und einmal aus kochendem Alkohol umkristallisiert, derbe farblose Nadeln (ca. 0,6 Teile) vom F. P. 116° liefert. In den alkoholischen Mutterlaugen sind etwa 0,4 Teile weniger gut kristallisierende Substanz enthalten. Ein mit 50 g Benzylzyanid angestellter Versuch lieferte sogar direkt 34 g reines kristallisiertes Produkt[2].

Verschiedentlich sind auch Säuren der aromatischen Reihe mit gutem Erfolge mittels konzentrierter Salpetersäure nitriert worden. So wird aus der Phenylessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich p-Nitrophenylessigsäure neben wenig o-Nitroverbindung gewonnen (in der Wärme entsteht, wie oben bereits erwähnt, die o-Nitrosäure etwas reichlicher), aus der Zimtsäure ca. 60 % der o-Nitrozimtsäure neben p-Säure[3]. Der Substituent ist also, wie hieraus zu ersehen, von namhaftem Einfluß auf die Stellung der eintretenden Nitrogruppe. Nitriert man Zimtsäureester, so können sogar 70 % an o-Nitroverbindung erhalten werden[4].

$\alpha$-Chlorkampfer geht, mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, in *$\alpha$-Chlor-nitrokampfer* über:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CHCl \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C(Cl)NO_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

## c) Nitrierung mit Nitriersäure (konzentrierterer Salpeterschwefelsäure).

Als Nitriersäure bezeichnet man ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure mit konzentrierter oder auch wasserfreier Salpetersäure. Sie wird außerordentlich häufig benutzt und wirkt energischer nitrierend als Salpetersäure allein.

Markownikoff[5] nimmt aus verschiedenen Gründen die Existenz von Nitroschwefelsäure, $SO_2\left\langle\begin{matrix} OH \\ O \cdot NO_2 \end{matrix}\right.$, in der Nitriersäure an und erklärt damit die beim Mischen konzentrierter Schwefelsäure mit konzentrierter Salpetersäure auftretende Erwärmung, die nach C. Schwalbe am stärksten bei der Mischung der wasserfreien Säuren sein soll[6], nach ihm übrigens auch anders gedeutet werden kann.

Da die Nitriersäure einen Überschuß konzentrierter Schwefelsäure enthält, kommt ihr eine stark wasserbindende Wirkung zu (ähnlich wie dem Eisessig und dem Essigsäureanhydrid, deren Verwendung bei Nitrierungen S. 1151 besprochen ist). Außer diesem für die Nitrierung günstigen Umstande ist ein weiterer Vorteil in der Eigenschaft der Schwefelsäure zu sehen, oxyda-

---

[1] S. Gabriel, B. 14, 2342 (1881).

[2] Houben und Ettinger, Privatmitteilung.

[3] Beilstein und Kuhlberg, A. 163, 125 (1872). — C. L. Müller, A. 212, 122 (1880). — Tiemann u. Oppermann, B. 13, 2059 (1880). — Vgl. E. Fischer u. Kuzel, A. 221, 265 (1883). — A. Baeyer, B. 13, 2257 (1880). — Brunck, Sonderheft der Berichte 33, LXXIV (1900). — Nach Brunck bildet sich sogar nur zum kleineren Teile o-, zum größeren aber p-Nitrozimtsäure.

[4] Brunck, B. 33, Sonderh. LXXIV (1900). — Über Nitrierung von Phenylglutarsäure mit rauchender Salpetersäure siehe G. Schroeter u. Hans Meerwein, B. 35, 2073 (1902); B. 36, 2670 (1903). — Hans Meerwein und G. Schroeter, B. 40, 1586 (1907).

[5] Markownikoff, B. 32, 1444 (1899).

[6] C. Schwalbe, B. 35, 3303, Anmerkung (1902).

tive Wirkungen der Salpetersäure zugunsten der nitrierenden herabzusetzen. Und schließlich ist die große Lösungskraft der Schwefelsäure gegenüber vielen Substanzen und ihr hoher Siedepunkt, der die Anwendung beträchtlicher Wärmegrade ermöglicht, von Wert. Bei der Nitrierung aromatischer Substanzen — und diese kommen für Nitriersäure beinahe ausschließlich in Betracht — ist indessen im Auge zu behalten, daß konzentrierte Schwefelsäure einen dirigierenden Einfluß auf den Eintritt der Nitrogruppen ausübt[1]).

Den Paraffinen gegenüber ist die Nitriersäure bei gewöhnlicher Temperatur wirkungslos[2]). Bei verschiedenen tertiären Paraffinen ist eine Einwirkung nur beim Erhitzen auf 43—85° zu bemerken, während Salpetersäure schon einige Grade über 0 mit tertiären Kohlenwasserstoffen reagiert[3]). Im letzteren Falle schreitet auch die einmal begonnene Reaktion von selbst weiter fort, die Einwirkung der Nitriersäure aber kommt beim Aufhören der Wärmezufuhr sofort zum Stillstand.

In manchen Fällen ersetzt man die konzentrierte Schwefelsäure in der Nitriersäure durch rauchende Schwefelsäure, in anderen Fällen wieder die Salpetersäure durch salpetersaure Salze, wie Kalinitrat u. a. Da die Schwefelsäure aus den Nitraten Salpetersäure frei macht, hat man es auch hier mit Nitriersäure zu tun. (Wir bezeichnen — abweichend von dem Gebrauch in der Technik — jede konzentriertere Salpeterschwefelsäure, auch die mit rauchender Schwefelsäure bereitete, als Nitriersäure unter jedesmaliger Angabe der Konzentrationsverhältnisse.) Doch gestattet diese Methode, mit einem absolut wasserfreien und — was sehr wichtig sein kann — salpetrigsäurefreien — Nitrierungsmittel zu arbeiten. Überdies läßt sich so die anzuwendende Salpetersäuremenge bequem abwägen.

**Nitrierung von Biuret zu Nitrobiuret mit Nitriersäure.** 100 g Biuret werden allmählich unter guter Eiskühlung und beständigem Rühren mit der Turbine in ein Gemisch von 66 ccm Salpetersäure (Dichte 1,4) und 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Bei nicht zu raschem Eintragen der Substanz löst sich diese unter sehr ruhiger, kaum merkbarer Reaktion auf. Nachdem die ganze Menge in das Säuregemisch eingetragen und gelöst ist (in ca. zwei Stunden), wird auf Eis gegossen und das fein kristallinisch ausfallende Nitrobiuret mit Wasser und Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge können mit Merkurinitrat noch wechselnde Mengen als Quecksilbersalz gefällt werden. Zur Reinigung löst man das Nitrobiuret entweder in kalten, verdünnten Alkalien und fällt es durch Säure, oder man kristallisiert es vorsichtig aus Wasser um. F.P. 165° (Zers.). Ausbeute aus 100 g kristallwasserhaltigem Biuret: 110 g = 90 % der Theorie[4]).

**Nitrierung von Benzol mit Nitriersäure zu Nitrobenzol**[5]). In 100 g Benzol, die in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Rundkolben sich befinden, wird eine Mischung von 110 g Salpetersäure der Dichte 1,456 und 143 g Schwefelsäure der Dichte 1,842 zugetropft (entsprechend 85,58 g Salpetersäure statt der berechneten 80,75 g). Anfänglich wird — unter stetem Rühren — gekühlt, später die Reaktionstemperatur bei 35 bis 40° gehalten. (Bei höherer Temperatur bildet sich Dinitrobenzol.) Etwa eine Stunde nach Zugabe der Nitriersäure wird das Reaktionsprodukt, das aus zwei Schichten besteht, vorsichtig in Wasser eingegossen, mit Wasser gewaschen, getrocknet (Chlorkalzium) und destilliert. Man erhält 95—96 % der theoretischen Menge an Nitrobenzol.

---

[1]) Armstrong u. Rossiter, P. Ch. S. 1891, 87; B. 24, R. 721 (1891). — E. Noelting und A. Collin, B. 17, 261 (1884). — Vgl S. 1137 dieses Kapitels.

[2]) W. Markownikoff, B. 32, 1444 (1899).

[3]) Markownikoff, B. 32, 1444 (1899).

[4]) Thiele und Uhlfelder, A. 303, 95 (1898).

[5]) Schultz und Flachslaender, J. pr. [2] 66, 156 (1902).

Auch aromatische Amine, sowohl alkylierte wie primäre, lassen sich mit Nitriersäure nitrieren. Doch ist hierbei ein Überschuß von starker Schwefelsäure von ganz besonderer Wichtigkeit, da die leicht zu oxydierende Aminogruppe sonst rasch angegriffen wird. Es gibt aber auch ein in der Anthrachinonreihe (s. S. 983 dieses Bandes) gute Dienste leistendes Verfahren, wonach die Amingruppe mit konzentrierter Salpetersäure der Dichte 1,50—1,52 vor der Nitrierung des Kerns zuerst in die Nitramingruppe $—NHNO_2$ verwandelt wird. Nach Einführung der Nitrogruppe in den aromatischen Kern muß dann die Amingruppe regeneriert werden, was man z. B. durch Turbinieren mit Phenol und Schwefelsäure erreicht.

**Nitrierung von p-Toluidin zu Nitrotoluidin** ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$). Zu einer mit Eis-Kochsalz bis unter 0° abgekühlten Lösung von 100 g p-Toluidin in 2000 g Schwefelsäure von 66° Bé läßt man langsam aus dem Scheidetrichter unter stetigem Umrühren eine Lösung von 75 g Salpetersäure der Dichte 1,48 in 300 g Schwefelsäure der Dichte 1,84 einfließen. Die Temperatur darf höchstens einige Grade über 0° steigen, und je niedriger sie gehalten wird, desto reiner fällt das Produkt aus. Nach dem Einfließen der Säure läßt man einige Zeit stehen und gießt dann langsam in 5—6 l eisgekühltes Wasser, wobei das Gemisch sich nicht über 25° erwärmen soll. Man filtriert von Verunreinigungen ab, verdünnt auf 15—20 l und sättigt die Flüssigkeit mit trockner Soda, indem man die Temperatur wieder möglichst niedrig hält. Den entstandenen Niederschlag bringt man auf ein Tuchfilter und preßt ihn ab. Aus 100 g Toluidin erhält man so wenigstens 100 g einmal aus Alkohol umkristallisiertes Nitrotoluidin vom F.P. 78°.

**Nitrierung von Dimethylanilin mit Nitriersäure zu m- und p-Nitrodimethylanilin**[1]. 200 g Dimethylanilin werden in 4000 g Schwefelsäure von 66° Bé, welche in einer Kältemischung steht, eingerührt. In diese Lösung läßt man ein vorher abgekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure von 38° Bé und 600 g obiger Schwefelsäure tropfenweise einfließen und trägt Sorge, daß die Temperatur in der Reaktionsmasse nicht über + 5° steigt. Nachdem alle Salpeterschwefelsäure eingelaufen, wird die Mischung vier bis sechs Stunden sich selbst überlassen und hierauf in ca. 10 l Eiswasser unter Umrühren eingegossen, wobei sich das gebildete p-Nitrodimethylanilin in gelben Flocken ausscheidet und abfiltriert wird. Das saure Filtrat scheidet auf Zusatz von gepulverter Kristallsoda noch mehr von dem gelben Körper ab, bis plötzlich beim weiteren Hinzufügen von Kristallsoda die gelbe Farbe der Ausscheidung in eine rote übergeht; es wird nochmals filtriert und das saure Filtrat völlig mit Kristallsoda neutralisiert, dem in großer Menge ausgeschiedenen Sulfat wird der eingehüllte rote Körper durch heißen Alkohol entzogen. Er kristallisiert aus Alkohol in großen roten Prismen vom F. P. 60—61° und destilliert bei 280—285° unter teilweiser Zersetzung. Ausbeute 50—60 g p-Nitrodimethylanilin (rein) und 160—170 g reines, aus Alkohol umkristallisiertes m-Nitrodimethylanilin.

In derselben Weise läßt sich Diäthylanilin zu *p- und m-Nitrodiäthylanilin* nitrieren[2].

Naphtalin läßt sich mit Nitriersäure zu einem Gemisch von zwei isomeren Dinitroderivaten, dem *1,5-* und dem *1,8-Dinitronaphtalin* nitrieren. Doch tut man gut, das Naphtalin zunächst mit Salpetersäure allein in ein Mononitronaphtalin (siehe oben S. 1142), dann erst dieses in Dinitroderivate überzuführen[3]. Das 1,8- oder $\beta$-Dinitronaphtalin bildet sich hauptsächlich bei möglichst niedriger Temperatur, speziell im Anfange, beim Binitrieren und bei langsamer Einwirkung. Das 1,5- oder $\alpha$-Dinitronaphtalin bildet sich dagegen am besten bei höherer Temperatur[4].

**Nitrierung von Naphtalin mit Salpetersäure und Nitriersäure zu 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin.** 128 g Naphtalin werden allmählich in 110 g Salpetersäure von 61,7 % Gehalt unter Wasserkühlung eingetragen. Es verflüssigt sich unter Gelbfärbung und Bildung

---

[1]) A. Groll, B. 19, 198 (1886). — Vgl. Nölting und Collin, B. 17, 268 (1884); Nölting, B. 19, 545 (1886). [2]) A. Groll, B. 19, 199 (1886).
[3]) Gaßmann, B. 29, 1243 (1896). [4]) Gaßmann, B. 29, 1522 (1896).

von $\alpha$-Nitronaphtalin. Unter fortgesetzter Kühlung und gründlichem Schütteln oder Rühren setzt man sehr langsam ein Gemisch aus 300 g 92 %iger Schwefelsäure (66° Bé) und 100 g rauchender Schwefelsäure von 60 % Anhydridgehalt nebst 150 g obiger Salpetersäure zu, läßt 36 Stunden unter Umschütteln stehen und erwärmt dann 12 Stunden auf dem Wasserbade. Hierauf gießt man in ca. 5 l Wasser und wäscht den entstehenden Niederschlag nach der Filtration mit ungefähr der gleichen Menge Wasser nach. Dann trocknet man ihn auf dem Wasserbade, pulvert ihn möglichst fein und extrahiert ihn im Soxhletschen Extraktor so lange mit Aceton, bis er bei 200—214° schmilzt. Das 1,8-Dinitroderivat geht dabei in Lösung, wird durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen und ist nach einmaliger Rekristallisation rein (F.P. 170°). Das 1,5-Dinitronaphtalin wird aus Toluol umkristallisiert und schmilzt dann bei 214°. Ausbeute 213—214 g Rohprodukt (Gemisch der beiden Dinitrokörper), 58 g 1,5- und 146 g 1,8-Dinitroderivat entsprechend 98, 27 und 67 % der Theorie.

**Nitrierung von Brombenzol mit Nitriersäure zu p- und o-Nitrobrombenzol**[1]. Man läßt 15 g Brombenzol in eine gut gekühlte und gerührte Mischung von 15 ccm Salpetersäure der Dichte 1,42 und 15 ccm Schwefelsäure einfließen und führt die Reaktion schließlich durch gelindes Erwärmen zu Ende. Man gießt in viel Wasser ein, wodurch sich eine zitronengelbe Masse (18,9 g) abscheidet, die abfiltriert, ausgewaschen und aus verdünntem Weingeist (50 %) umkristallisiert wird. Dadurch wird die gesamte Menge des p-Nitrobrombenzols fast rein erhalten ($F_1$P. 125°). Das o-Derivat scheidet sich, da es viel löslicher ist, langsam aus der Mutterlauge in Gestalt langer Nadeln oder als Öl aus und schmilzt in reinem Zustande bei 40°. Gesamtausbeute 97,7 %. Mengenverhältnis para : ortho = 1 : 0,44.

Gute Resultate gibt die Nitriersäure auch bei der Nitrierung der o-Chlorbenzoësäure, die sich mit Salpetersäure allein schlecht nitrieren läßt[2]. Nach Rupe[3] erhält man hierbei glatt die m-Nitro-o-chlorbenzoësäure.

**Nitrierung von o-Chlorbenzoësäure mit Nitriersäure zu m-Nitrochlorbenzoësäure.** 20 g o-Chlorbenzoësäure, gelöst in 100 g konzentrierter Schwefelsäure, werden unter gutem Rühren langsam in ein Gemisch von 15 g wasserfreier Salpetersäure und 30 g konzentrierter Schwefelsäure einfließen gelassen. Man läßt über Nacht stehen und gießt sodann auf Eis. Ausbeute quantitativ.

Chinolin gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Umständen vier verschiedene Derivate[4]. Hauptsächlich und in ungefähr gleicher Menge bilden sich zwei Nitrochinoline, das *ana-* und das *ortho-Nitrochinolin* (neben zwei Dinitrochinolinen):

$NO_2$ (ana) 5, $\gamma$ 4, (para) 6, 3 $\beta$, (meta) 7, 2 $\alpha$, 8 (ortho), 1 N

ana-Nitrochinolin

N, $NO_2$

ortho-Nitrochinolin

Auch Nitrochinoline, die wesentlich schwerer nitriert werden, nehmen in manchen Fällen eine zweite Nitrogruppe auf, wenn man sie mit Nitriersäure behandelt, so sowohl das m-(7)- wie das o-(8)-Nitrochinolin[5], während das p-(6)-Nitrochinolin nach dieser Methode nicht nitriert werden kann, vielmehr der „Starknitrierung" (S. 1149) unterworfen werden muß.

**Nitrierung von m-(7)-Nitrochinolin mit Nitriersäure.** Ein Gemisch von 100 ccm rauchender Salpetersäure (Dichte 1,5) und von 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 5 g m-Nitrochinolin wird sechs Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann die erkaltete Lösung auf gestoßenes Eis gegossen. Es scheidet sich Dinitrochinolin in weißen Flocken aus, die sich sublimieren lassen und bei 225° schmelzen. Ausbeute 2,5 g.

---

[1]) J. H. Coste und Parry, B. 29, 788 (1896).

[2]) Hübner, A. 222, 95 (1883), [3]) H. Rupe, B. 30, 1097 (1897).

[4]) Claus und Krahmer, B. 18, 1243 (1885). — Kaufmann und Decker, B. 39, 3648 (1906). [5]) Kaufmann und Decker, B. 39, 3650, 3651 (1906).

**Nitrierung von o-(8)-Nitrochinolin zu Dinitrochinolin.** o-Nitrochinolin wird 20 Stunden am Rückflußkühler mit Salpeterschwefelsäure erhitzt. Man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute ein aus Alkohol in prächtigen, seideglänzenden Spießen vom $F_1P.$ 154° (N.-T.) kristallisierendes Dinitrochinolin.

Als Beispiele für die **Nitrierung mit Kaliumnitrat und konzentrierter Schwefelsäure** diene die Darstellung der m-Nitrobenzoësäure[1]) und des Nitrooxindols nach Baeyer[2]).

**Nitrierung der Benzoësäure mit Kaliumnitrat und wasserfreier Schwefelsäure zu m-Nitrobenzoësäure.** 100 g durch Schmelzen entwässerter Benzoësäure und 200 g Kalinitratpulver werden innig gemischt und allmählich, unter beständigem Rühren, mit 300 g 100 %iger Schwefelsäure versetzt, dann vorsichtig gelinde erwärmt, bis die Nitrosäuren sich als ölige Schicht abgeschieden haben. Man läßt erkalten und trennt die nunmehr erstarrte Ölschicht von der darunter befindlichen Masse von Kaliumbisulfat, reinigt sie durch zweimaliges Schmelzen mit etwas Wasser, löst sie dann in der zwanzigfachen Menge kochenden Wassers und neutralisiert mit heißem, konzentriertem Barytwasser. Das Bariumsalz der m-Nitrobenzoësäure fällt aus, die Salze der p- und o-Säure bleiben in Lösung. Es wird abfiltriert, ausgewaschen und mit Salzsäure die freie m-Nitrobenzoësäure abgeschieden. Diese wird in Sodalösung gelöst, vom ungelöst bleibenden Bariumsulfat durch Filtration getrennt und wieder mit Salzsäure gefällt. So entstehen etwa 20 % ortho- und 2 % para-Nitrobenzoësäure als Nebenprodukte.

**Nitrierung von Oxindol mit Kaliumnitrat und konzentrierter Schwefelsäure zu Nitrooxindol.** Man löst 1 Teil Oxindol (nicht zu große Mengen) in 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, kühlt im Kältegemisch ab und fügt die berechnete Menge fein zerriebenen Salpeters in kleinen Portionen zu. Dann gießt man die Flüssigkeit auf Eis, worauf sich das Nitrooxindol gelb und kristallinisch ausscheidet. Es kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln und besitzt die Formel:

$$NO_2 \cdot C_6H_3 \left< \begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix} \right> CO$$

Ganz in derselben Weise erhält man aus Isatin *Nitroisatin*[3]):

$$\underset{\text{Isatin}}{C_6H_4 \left< \begin{matrix} CO \\ N \end{matrix} \right> C(OH)} \longrightarrow \underset{\text{Nitroisatin}}{NO_2 \cdot C_6H_3 \left< \begin{matrix} CO \\ N \end{matrix} \right> C(OH)}$$

**Nitrierung von Benzidin zu Nitrobenzidin**[4]). 28,2 g reines Benzidinsulfat werden unter Umruhren in 300 g destillierte Schwefelsäure eingetragen. Bleibt etwas ungelöst, so erwärmt man auf 50—60° und kühlt dann die klare Lösung auf 10—20°, aber nicht stärker, ab. Dann trägt man bei der gleichen Temperatur langsam 10,1 g Kalisalpeter ein und rührt noch einige Stunden um, gießt dann in die dreifache Menge Wasser, filtriert das ausgeschiedene kristallisierte Salz ab und kristallisiert es aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle um. So erhält man reines Nitrobenzidinsulfat der Formel

$$NH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) - C_6H_4 - NH_2 \cdot SO_4H_2$$

in sehr guter Ausbeute. Bei Anwendung der doppelten Salpetermenge erhält man Dinitrobenzidin[5]).

Bequem und in beliebigen Mengen läßt sich nach einer Angabe von O. N. Witt und E. Witte[6]) auch das *Pikramid* aus o- oder p-Nitranilin mit wasserfreier Schwefelsäure, sogenanntem Monohydrat, $SO_4H_2$, und Kalinitrat bereiten:

---

[1]) E. Nägeli, Bl. [3] 21, 786; C. C. 1899, II, 707.
[2]) A. Baeyer, B. 12, 1313 (1879).
[3]) A. v. Baeyer, Gesammelte Werke, Bd. I 236; B. 12, 1312 (1879).
[4]) E. Täuber, B. 23, 796 (1890). [5]) E. Täuber, B. 23, 795 (1890).
[6]) O. N. Witt und Erhard Witte, B. 41, 3090 (1908).

$NH_2$ / $NO_2$ — o-Nitranilin → $NH_2$ / $NO_2$ / $NO_2$ / $NO_2$ — Pikramid ← $NH_2$ / $NO_2$ — p-Nitranilin

**Darstellung von Pikramid aus o- oder p-Nitranilin mit wasserfreier Schwefelsäure und wasserfreiem Kalinitrat.** In eine gut gekühlte Lösung von 15 Teilen scharf getrocknetem und fein gemahlenem Kalinitrat in 100 Teilen wasserfreier Schwefelsäure wird eine gut gekühlte Lösung von 10 Teilen o- oder p-Nitranilin in 100 Teilen derselben Schwefelsäure langsam eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen darf. Die Mischung bleibt über Nacht stehen und wird am folgenden Tage unter gutem Rühren in viel gehacktes Eis gegossen. Der ausgeschiedene bräunlichgelbe Niederschlag wird gesammelt, gut ausgewaschen und aus Eisessig, zum Schluß aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Er bildet dann prachtvolle tief orangegelbe Kristalle mit blauem Flächenschimmer und schmilzt bei 188°. Die Ausbeuten sind in erster Linie von der Vermeidung jeglicher Erwärmung des Reaktionsgemisches abhängig und schwanken zwischen 58—67 %.

Ein Gemisch von Kaliumnitrat und konzentrierter Schwefelsäure wird auch bei der schon S. 1147 erwähnten **Starknitrierung** angewandt, die darin besteht, daß man die zu nitrierende Substanz mit Salpeter und Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. So kann man das sonst nicht nitrierbare p-Nitrochinolin mit Hilfe dieses Verfahrens in zwei Dinitrochinoline überführen [1]).

Als Modifikation des Verfahrens mit Nitriersäure kommt schließlich auch die Nitrierung mittels Schwefelsäure und Äthylnitrat in Betracht. Diese Methode ist besonders für die Nitrierung von aliphatischen Aminen geeignet [2]).

## d) Nitrierung mit Benzoylnitrat.

*Als ein in manchen Fällen ausgezeichnet verwendbares Nitrierungsmittel dient das Benzoylnitrat* [3]). Es wird, da es sich in einigen Lösungsmitteln leicht in m-Nitrobenzoësäure umlagert, am besten in Kohlenstofftetrachlorid- oder auch in Chloroformlösung angewandt [4]). Benzol und Toluol liefern mit ihm Nitrobenzol und Nitrotoluol, m-Xylol reagiert noch leichter. Mesitylen gibt mit verdünntem Benzoylnitrat bei niedrig gehaltener Temperatur theoretische Ausbeute an Mononitromesitylen. Dagegen setzen sich Brom-benzol, Benzoyl-chlorid und cyanid nur schwer mit Benzoylnitrat um und bilden die betreffenden p-Nitroderivate nur spurenweise. Phenol gibt ein Gemenge von mehr o- mit weniger p-Nitrophenol, Anisol und Phenetol theoretische Ausbeute an o-Nitroanisol und o-Nitrophenetol [5]), Veratrol quantitativ das 3-Nitroveratrol. Man hat also im Benzoylnitrat ein Mittel, ortho-Nitroderivate in Fällen zu gewinnen, in denen nach anderen Nitrierungsmethoden vorwiegend para-Nitroderivate erhalten werden.

Während β-Naphtol mit Benzoylnitrat wenig glatt reagiert, gibt β-Naphtolmethyläther glatt *1-Nitro-2-naphtolmethyläther*. Analog reagiert der Äthyläther des β-Naphtols. Der α-Naphtoläthyläther ergibt hauptsächlich das 4-Nitroderivat.

1) Kaufmann und H. Decker, B. 39, 3649 (1906).
2) Thiele und Loeb, A. 288, 287 (1895).
3) F. Francis, Soc. 89, 1 (1906); B. 39, 3798 (1906).
4) Francis, B. 39, 3800 (1906). 5) Francis, B. 39, 3801 (1906).

Benzaldehyd, Anisaldehyd, Salizylaldehyd sowie dessen Methyläther werden durch Benzoylnitrat nur oxydiert, das Cyanhydrin des Benzaldehyds wird dagegen anscheinend in *Nitromandelsäurenitril* der Formel $C_6H_5 \cdot C(NO_2)(OH)(CN)$, Vanillin quantitativ in *3-Nitro-vanillin*, Kumarin quantitativ in *5-Nitrokumarin*[1]), Thiophen fast quantitativ in *Nitrothiophen*[2]) umgewandelt. Einige sekundäre aromatische Amine liefern in ausgezeichneter Ausbeute mit Benzoylnitrat die entsprechenden Nitramine, so Methyl-p-Toluidin quantitativ *Methyl-p-Tolylnitramin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO_2)CH_3$ [3]), während die Anwendung analoger Derivate der Fettreihe zu substituierten Benzamiden führt.

Behandelt man mehrfach alkylierte Benzole mit Benzoylnitrat, so tritt unter Umständen die Nitrogruppe nicht in den Kern, sondern in eine Seitenkette ein. So geht das Durol in *1¹-Nitrodurol* über[4]):

$$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \text{ (Durol)} \longrightarrow CH_2 \cdot NO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \text{ (1}^1\text{-Nitrodurol)}$$

Durol   1¹-Nitrodurol

Das Pentamethylbenzol liefert ein Gemisch von etwa gleichen Teilen des im Kern und des in der Methylgruppe nitrierten Derivats. Hexamethylbenzol gibt bei Anwendung von 2 Molekeln Benzoylnitrat eine Verbindung mit zwei nitrierten Methylgruppen, $C_6(CH_3)_4(CH_2 \cdot NO_2)_2$ [5]).

***Darstellung von Benzoylnitrat.*** *Benzoylchlorid wird auf ca. — 15° abgekühlt und $^6/_5$ der äquimolekularen Menge Silbernitrat in kleinen Mengen allmählich eingetragen. Wesentlich für das Gelingen der Umsetzung ist, daß das Silbernitrat völlig trocken und möglichst fein verteilt ist. Sobald die Reaktion begonnen hat, darf die Temperatur noch weiter herabgesetzt werden. Ist alles Silbernitrat eingetragen, so läßt man das Reaktionsgemisch unter ständigem Umschütteln noch eine Stunde im Kältegemisch stehen, filtriert dann das erhaltene Öl von beigemengten Silbersalzen durch trocknen Asbest, indem man den Zutritt von Luftfeuchtigkeit verhindert, und gewinnt so rohes Benzoylnitrat, das aber noch ca. 15—20% Benzoësäureanhydrid enthält.*

**Darstellung von 1¹-Nitrodurol.** 5 g Durol werden in 9 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die molekulare Menge rohen Benzoylnitrats (ca. 8 g) hinzugefügt. Die Mischung färbt sich hellbraun. Im Laufe von fünf bis zehn Minuten tritt Erwärmung ein, und die Reaktion erfolgt mit rasch anwachsender Energie. Durch Abkühlen in einer Kältemischung muß man im rechten Augenblick verhüten, daß sie zu stürmisch wird. Die Abscheidung von Benzoësäure läßt die Masse zu einem Brei erstarren. Das Reaktionsprodukt wird mit Aether verdünnt und zur Beseitigung der Benzoësäure mehrmals mit Sodalösung und schließlich mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Schwieriger ist das beigemischte Benzoësäureanhydrid abzutrennen. Nach dem Abdampfen des Äthers und Vertreiben der letzten Anteile des Lösungsmittels im Vakuum destilliert man die Nitroverbindung mit Wasserdampf, was etwa zwei Stunden dauert. Durch Umkristallisieren des Übergegangenen aus wenig Holzgeist erhält man das reine Durolderivat (aus 6 g Destillat ca. 3,6 g in zwei Kristallisationen).

---

[1]) Francis, B. 39, 3803 (1906).
[2]) Francis, B. 39, 3801 (1906).
[3]) Th. H. Butler, B. 39, 3806 (1906). — Nach demselben Autor liefert Phenacetin quantitativ o-Nitrophenacetin.
[4]) Willstätter und Kubli, B. 42, 4152 (1909).
[5]) Willstätter und Kubli, B. 42, 4153 (1909).

## e) Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig oder Essigsäureanhydrid, mit Diacetylorthosalpetersäure, mit Acetylnitrat, mit Eisessig und Salpeterschwefelsäure.

### 1. Nitrierung mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid und Salpetersäure.

*In manchen Fällen empfiehlt sich, in Eisessiglösung zu nitrieren*[1]. Nach Konowalow wendet man Salpetersäure der Dichte 1,495 an und kocht die Eisessiglösung $1^1/_2$—2 Stunden lang. Dabei ergeben sich dieselben Regelmäßigkeiten für den Eintritt der Nitrogruppe, welche (S. 1138) bei Anwendung wässeriger Salpetersäure festgestellt wurden[2].

Bei aromatischen Verbindungen schwächt der Eisessig, gleich dem Wasser, die Einwirkung der Salpetersäure auf den aromatischen Kern und wendet sie den Seitenketten zu, besonders beim Erhitzen. Die Seitenkette wird dabei nicht nur nitriert, sondern, besonders bei energischer Einwirkung der Salpetersäure, auch oxydiert. Bei richtiger Wahl der Verdünnung der Salpetersäure durch Eisessig kann man gute Ausbeute an Nitroverbindungen, die in der Seitenkette nitriert sind, erzielen, und zuweilen ist die Methode derjenigen mit wässeriger Salpetersäure vorzuziehen. Namentlich in solchen Fällen, in denen konzentrierte Salpetersäure zu energisch wirkt und zu Di- oder Poly-nitroderivaten führt, kann man mit in Eisessig gelöster Salpetersäure bequem Mononitroderivate erhalten, zumal die lösende Kraft des Eisessigs es gestattet, den sonst erforderlichen Überschuß an Salpetersäure zu vermeiden und mit der berechneten Menge auszukommen. So nitriert C. Paal[3] den p-Oxybenzaldehyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Salpetersäure der Dichte 1,4 in 4 Teilen Eisessig glatt zu *m-Nitro-p-oxybenzaldehyd* $C_6H_3(CHO)(NO_2)(OH)(1:3:4)$. Ebenso läßt sich m-Kresol nitrieren[4], Anthracen in *Nitroanthracen*[5], Karbazol in *Nitrokarbazol* überführen[6]:

NH — Karbazol → NH, $NO_2$, $NO_2$ — Dinitrokarbazol

Eisessig und noch mehr Essigsäureanhydrid dienen auch dazu, das bei den Nitrierungen entstehende Wasser fortzunehmen. So hat K. J. P. Orton[7] ein Gemisch von Salpetersäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid benutzt, um Arylamine in ihre Nitramine zu verwandeln. Die Salpetersäure muß frei von salpetriger Säure sein und ev. durch Zusatz von Harnstoff oder Harnstoffnitrat davon befreit werden (S. 1136).

---

[1] Konowalow und Gurewitsch, Ж 37, 537. — C. C. 1905, II, 818. — Man vergleiche Biedermann u. Ledoux, B 8, 37 (1875) (Nitrierung von Mesitylen). — Anschütz und Romig, A. 233, 237 (1886) (Nitrierung von Diphenyläthan). — O. Dimroth, B. 34, 219; C. C. 1901, I, 577 (Nitrierung von Anthracen).

[2] Konowalow, Ж 25, 389 u. 472; C. C. 1893, II, 472 und 1083.

[3] Paal, B. 28, 2413 (1893). [4] Staedel und Kolb, A. 259, 210 (1890).

[5] D.R.P. 127399.

[6] D.R.P. 46438 B.A.S.F. — Ernst Täuber, B. 25, 128 (1892).

[7] K. J. P. Orton, Soc. 81, 806 (1902); B. 40, 370 (1907). — Man vergleiche Bambergers Verfahren zur Bereitung von Nitraminen aus festen Arylaminnitraten und Essigsäureanhydrid, B. 28, 401, 537 (1895).

Ausgedehntere Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Eisessigsäureanhydrid zur Nitrierung haben zuerst O. N. Witt und A. Utermann[1]) unter einem neuen Gesichtspunkte gemacht, indem sie sich vom Ersatz der oft angewandten starken Schwefelsäure durch Essigsäureanhydrid eine Aufhebung der dirigierenden Tendenz der Schwefelsäure versprachen. Denn wie Nölting an vielen Beispielen zeigte, dirigiert konzentrierte Schwefelsäure in den Kern eintretende Nitrogruppen in m-Stellung zu vorhandenen Aminogruppen. Witt und Utermann konnten in der Tat zeigen, daß sich Acetanilid z. B. mit Eisessig-Salpetersäure vornehmlich in ein o-Nitroderivat verwandelt[2]), während die Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure die Entstehung des p-Nitroderivats begünstigt.

**Nitrierung von p-Oxybenzaldehyd mit Eisessig-Salpetersäure zu m-Nitro-p-oxybenzaldehyd.** p-Oxybenzaldehyd wird in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure (Dichte 1,4) zugegeben und schwach erwärmt. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei gelber Kristallnadeln, die nach Kristallisation aus verdünntem Alkohol rein sind. Aus der essigsauren Mutterlauge gewinnt man durch Fällen mit Wasser eine andere Menge des Nitroaldehyds.

**Nitrierung von Karbazol mit Eisessig-Salpetersäure zu Dinitro-karbazol.** 1 Teil Karbazol wird mit 5 Teilen Eisessig auf 80° erwärmt, dann langsam und unter Umrühren 1,3 Teile Salpetersäure der Dichte 1,38 eingetragen und ca. 30 Minuten auf 100° erwärmt. Beim Erkalten kristallisiert das Dinitrokarbazol (beide Nitrogruppen in p-Stellung zur NH-Gruppe) aus.

**Nitrierung von Acetanilid mit Eisessig-Salpetersäure und Darstellung von o-Nitranilin.** 45 g Acetanilid werden in 22 g Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheiden sich einige Kristalle aus, welche bei der Reaktion wieder in Lösung gehen. Anderseits werden 23 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 und 1 g Harnstoff in 23 g Eisessig heiß gelöst. Nach dem vollständigen Erkalten wird unter Kühlung das Säuregemisch allmählich zu der Acetanilidlösung gefügt. Dann bleibt das Gemisch mindestens 24 Stunden stehen, wird dann durch Zusatz von 360 g Eis gefällt und mit einem auf 0° abgekühlten Gemisch aus 1 Vol. Kalilauge von 50 %, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol angerieben, der entstandene Brei abgesaugt und das Unlösliche auf dem Filter mit demselben Gemisch, schließlich mit Wasser nachgewaschen. Während das p-Nitroacetanilid auf dem Filter zurückbleibt, geht das o-Nitroderivat mit rotgelber Farbe in Lösung. Durch 24stündiges Stehen verseift sich das im Filtrate enthaltene o-Nitroacetanilid, und es scheidet sich o-Nitranilin in einer 32,8 g o-Nitroacetanilid entsprechenden Menge ab.

**Nitrierung von Anthracen mit Eisessig-Salpetersäure zu Mesonitroanthracen[3]).** 10 Teile Anthracen werden in 30—40 Teilen Eisessig sehr fein verteilt und unter Kühlung die molekulare Menge Salpetersäure zugegeben. Beim Rühren geht das Anthracen rasch in Lösung, was durch Erwärmen auf 40° beschleunigt wird. Die gelbe Lösung scheidet, in viel Wasser gegossen, ein Zwischenprodukt als gelbe Masse ab. Versetzt man die gelbe Lösung indessen mit 2—5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Brei von Nitroanthracen. Ausbeute 11—12 Teile.

**Nitrierung von m-Kresol mit Eisessig-Salpetersäure[4]).** Eine auf — 5° abgekühlte Mischung von 140 g m-Kresol und 140 g Eisessig wird in $1^1/_2$ Stunden langsam einer auf — 15° abgekühlten Mischung von 200 g Salpetersäure der Dichte 1,5 mit 400 g Eisessig zugetropft, die rotbraune Masse sodann auf 1 kg Eis gegossen, mit 1,5 kg Wasser versetzt und nach zwölf Stunden die Kristalle abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Aus dem Rückstand des ätherischen Extraktes werden die Kristalle mit Wasserdampf destilliert und so 39 + 12 g flüchtiges und 47 + 18 g nichtflüchtiges Nitro-m-Kresol erhalten.

---

[1]) O. N. Witt und A. Utermann, B. 39, 3901 (1906).
[2]) O. N. Witt und A. Utermann, B. 39 3903 (1906). — Vgl. C. Schwalbe, B. 35, 3303 (1902).
[3]) D.R.P. 127399.
[4]) Staedel und Kolb, A. 259, 210 (1890).

### 2. Nitrierung mit Diacetyl-orthosalpetersäure.

Pictet und Genequand[1]) haben nachgewiesen, daß Essigsäureanhydrid und Salpetersäure der Dichte 1,4 oder auch Essigsäure und rauchende Salpetersäure *Diacetyl-orthosalpetersäure,*

$$\begin{matrix} CH_3CO \cdot O \\ CH_3CO \cdot O \end{matrix} \Big> N \Big< \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

vom Sdp. 127,7° bilden und daß dieses Produkt in einigen Fällen *als Nitrierungsmittel* dienen kann, in andern wieder nur acetylierend oder oxydierend wirkt. So kann man mit Hilfe der Diacetylorthosalpetersäure das Essigsäureanhydrid in *Tetranitromethan* überführen[2]), das seinerseits durch Lösung in Ammoniak (Alkohol) und Eindampfen der Lösung in das Ammonsalz des *Nitroforms* umgewandelt werden kann[3]).

**Darstellung von Diacetyl-orthosalpetersäure.** Eisessig wird mit der Hälfte der äquimolekularen Menge rauchender Salpetersäure (Dichte 1,52) gemischt und fraktioniert destilliert. Fast die Gesamtmenge des Destillats besteht aus Diacetylorthosalpetersäure und siedet bei 127—128°.

**Nitrierung von Essigsäureanhydrid mit Diacetyl-orthosalpetersäure zu Tetranitromethan.** Stark gekühlte Diacetylorthosalpetersäure (Kältegemisch) wird allmählich mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Allmählich erwärmt sich die Mischung, wenn sie sich selbst überlassen wird, unter stürmischer Entwicklung roter Dämpfe. Wenn diese aufhört, wird noch zehn Minuten am Rückflußkühler gekocht und destilliert, das bei 115—120° vollständig übergehende Destillat mit Wasser gefällt, das ausgeschiedene hellgelbe Öl mit Sodalösung gewaschen, über festem Kali getrocknet und destilliert. Es siedet bei 126° und besteht aus Tetranitromethan.

### 3. Nitrierung mit Acetylnitrat.

*Ähnlich dem bereits besprochenen Benzoylnitrat dient auch das Acetylnitrat[4]) als energisches Nitrierungsmittel.* Es hat neben der leichten Bereitungsweise (S. 1154) den Vorteil, an Stelle der schwer entfernbaren Benzoësäure die leicht flüchtige Essigsäure als Nebenprodukt zu ergeben.

Das Acetylnitrat, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$, verwandelt Benzol, Toluol, Benzylchlorid, Benzoësäure, Phenol, Anisol, Acetanilid, m-Nitroacetanilid, Naphtalin, Chinolin leicht und in theoretischer oder fast theoretischer Ausbeute in ihre Mononitroderivate[5]). Nitrobenzol und Chinon werden dagegen bei keiner Temperatur angegriffen. Die substituierten Benzole zeigen dem Acetylnitrat gegenüber dieselbe Neigung zur Bildung von o-Nitroderivaten wie dem Benzoylnitrat gegenüber. So enthält das rohe Nitrierungsprodukt aus

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Toluol | 88% | o-Nitro | und | 12% | p-Nitroverbindung |
| Phenol | 51% | „ | „ | 48% | „ |
| Benzylchlorid | 60% | „ | „ | 40% | „ |
| Acetanilid | 100% | „ | „ | 0% | „ |

Auch Anthracen liefert ein Nitroderivat, Pyridin dagegen nicht. Chloroform, mit Acetylnitrat gekocht, liefert *Chlorpikrin*; Essigsäure und Essigsäureanhydrid

---

[1]) A. Pictet und Genequand, B. 35, 2526 (1902).
[2]) A. Pictet und Genequand, B. 36, 2225 (1903).
[3]) A. Pictet und Genequand, B. 36, 2227 (1903).
[4]) A. Pictet und Khotinsky, B. 40, 1163 (1907). — Über Acylnitrite vergleiche man E. Ferrario, G. 40, II, 95; C. C. 1910, II, 1451.
[5]) A. Pictet und Khotinsky, B. 40, 1165 (1907).

geben *Tetranitromethan*; Essigsäureäthylester ergibt neben *Dinitro-* anscheinend *Trinitro-essigester*[1].

**Darstellung des Acetylnitrats.** Salpetersäureanhydrid (durch Destillation von konzentrierter Salpetersäure und Phosphorpentoxyd bereitet) wird in die gleiche Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid eingetragen. Es erfolgt sofortige Auflösung ohne merkliche Temperaturerhöhung. Das Produkt wird der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Unter 70 mm Druck geht bei 22° das Acetylnitrat als farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,24 bei 15° über. Es zieht begierig Wasser an und wird davon in seine beiden Komponenten zerlegt.

**Nitrierung von Thiophen mit Acetylnitrat zu Mononitrothiophen.** Thiophen wird mit Eis-Kochsalz gekühlt und der berechneten Menge Acetylnitrat ohne Verdünnungsmittel versetzt. Es entsteht Nitrothiophen vom F.P. 44°.

**Nitrierung von Anisol mit Acetylnitrat zu o-Nitroanisol.** Eisgekühltes Anisol wird langsam mit der äquimolekularen Menge Acetylnitrat versetzt, drei Stunden sich selbst überlassen und unter vermindertem Druck destilliert. Neben einem Vorlauf erhält man o-Nitroanisol in über 90 % Ausbeute.

#### 4. Nitrierung mit Eisessig und Salpeterschwefelsäure.

Auch ein **Gemisch konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure** wird unter Umständen vorteilhaft in Verbindung mit Eisessig als Nitrierungsmittel zur Anwendung gebracht. Dies zeigt sich besonders deutlich bei der Nitrierung des Phenolphtaleïns. Salpeterschwefelsäure führt hier zu einem Tetranitroprodukt, während die erwähnte Kombination in guter Ausbeute *Dinitro-phenolphtalein* liefert.

**Nitrierung von Phenolphtaleïn mit Eisessig-Salpeterschwefelsäure zu Dinitrophenolphtaleïn**[2]. Eine Lösung von 100 Teilen Phenolphtaleïn in 1000 Teilen Eisessig wird bei etwa 20° mit einem Gemisch von 70 Teilen Salpetersäure der Dichte 1,48 und 210 Teilen konzentrierter Schwefelsäure langsam versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach, und nach einiger Zeit scheidet sich das Dinitrophenolphtaleïn ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig ist es rein.

### f) Nitrierung mit wasserfreier Salpetersäure in Chloroform bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder mit wasserfreier Salpetersäure in Tetrachlorkohlenstoff.

Nach dieser Methode gelang es Willstätter und Kubli[3], Bromdurol in *3,6-Nitrobromdurol* überzuführen, während andere Methoden nicht zum Ziele führten:

```
            CH3                                  CH3
             ·                                    ·
     Br ·  /   \  · CH3                  Br ·  /   \  · CH3
    CH3 ·  \   /  · H       ------>     CH3 ·  \   /  · NO2
             ·                                    ·
            CH3                                  CH3
```

**Darstellung von 3,6-Nitrobromdurol aus 3-Bromdurol.** Eine Mischung von 20 g Bromdurol und 100 g Chloroform wird mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, dann unter Rühren mit einer Turbine und sorgfältiger Eiskühlung während einer halben Stunde die Lösung von 8 g 98 %iger Salpetersäure in 20 g Chloroform gelöst einfließen gelassen. Jeder Tropfen reagiert sofort unter vorübergehender Braunfärbung der Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther verdünnt und mit Wasser sowie mit Lauge gewaschen;

---

[1]) A. Pictet und Khotinsky, B. 40, 1166 (1907).
[2]) D.R.P. 52211.
[3]) Willstätter und Kubli, B. 42, 4157 (1909).

dabei scheidet sich in geringer Menge ein Nebenprodukt der Reaktion als Alkalisalz ab. Nach dem Umkristallisieren erhält man das 3,6-Nitrobromdurol in einer Ausbeute von fast 80 % der Theorie rein. Als Kristallisationsmittel können Äthyl- oder Methylalkohol, auch Eisessig dienen.

Pentamethylbenzol liefert, nach der gleichen Methode nitriert, *Dinitroprehnitol*[1]):

$CH_3$ · $CH_3$ · $CH_3$ · $CH_3$ · $CH_3$ (Ring) ⟶ $CH_3$ · $NO_2$ · $NO_2$ · $CH_3$ · $CH_3$ · $CH_3$ (Ring)

Pentamethylbenzol — Dinitroprehnitol

Dasselbe Derivat entsteht aus Pentamethylbenzol und kalter rauchender Salpetersäure[2]).

Gelegentlich empfiehlt sich auch eine **Lösung von wasserfreier Salpetersäure in Tetrachlorkohlenstoff.**

## g) Nitrierung mit einer Lösung oder Emulsion von Salpetersäure in Äther, Aceton, Alkohol, Glyzerin, Benzol, Nitrobenzol usw.

1. Mit ätherischer Salpetersäure wird selten gearbeitet. Doch sind einige Fälle, in denen diese Methode zur Anwendung kam, in der Literatur beschrieben. So läßt sich Brenzkatechin mit ätherischer Salpetersäure zu Nitrobrenzkatechin nitrieren, Eugenol zu Nitro-eugenol[3]).

**Nitrierung von Eugenol in ätherischer Lösung mit rauchender Salpetersäure.** 10 g Eugenol werden in 500 ccm Äther gelöst, mit 3 ccm rauchender Salpetersäure versetzt, sodann 24 Stunden stehen gelassen, hierauf durch Zutropfen von alkoholischer Kalilauge die unangegriffene Salpetersäure gefällt und als Kalinitrat abfiltriert, dann noch so lange alkoholisches Kali zugegeben, als noch ein roter Niederschlag von Nitroeugenolkalium entsteht. Dieser letztere wird abfiltriert, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Ausbeute an Nitroeugenol ist nahezu quantitativ.

2. Im folgenden Beispiel ist Aceton als Verdünnungsmittel angewandt[4]):

**Nitrierung von Isovanillin in Acetonlösung zu einem Gemisch zwei isomerer Nitro-isovanilline.** 10 g Isovanillin werden in 50 ccm Aceton gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und allmählich unter kräftigem Schütteln mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure, die bei Zimmertemperatur mit salpetriger Säure gesättigt worden ist, derart versetzt, daß die Temperatur unterhalb von 10° bleibt. Das Gemisch bleibt 30 Minuten in der Kälte stehen und wird dann mit 800 ccm Eiswasser, anfangs durch Zusatz kleiner Portionen, gefällt, indem durch Reiben mit einem Glasstab für kristallinische Abscheidung gesorgt wird. Nach längerem Stehen in der Kälte ist die Kristallisation beendet. Ausbeute 10,5 g. Das Reaktionsprodukt ist ein Gemisch von zwei isomeren Nitroisovanillinen, wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, unter gelindem Erwärmen in etwas mehr als der berechneten Menge ca. 0,5 %iger Natronlauge gelöst und Kohlendioxyd eingeleitet, bis keine Abscheidung mehr erfolgt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die so gewonnenen gelben Nadeln vom F.P. 189° sind symmetrisches o-Nitroisovanillin, $C_6H_2(CHO)(OCH_3)(OH)\ NO_2$ (1 : 3 : 4 : 6). Ausbeute 5,5 g.

Zur Gewinnung des isomeren vicinalen o-Nitro-isovanillins, $C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)OH$ (1 : 2 : 3 : 4) wird das alkalische Filtrat mit Kochsalz versetzt und durch wiederholtes

---

[1]) Willstätter und Kubli, B. 42, 4162 (1909).

[2]) Gottschalk, B. 20, 3286 (1887).

[3]) Benedikt, M. 3, 386 (1883). — Vgl. P. Weselsky und R. Benedikt, M. 2, 386 (1882).

[4]) Pschorr und W. Stöhrer, B. 35, 4395, 4396 (1902).

Ausäthern die letzten Reste des symmetrischen Derivats entfernt, dann durch vorsichtiges Ansäuern unter Kühlen und Rühren mit dem Glasstab das vicinale Produkt als schwachgelb gefärbte Blättchen gefällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man nahezu farblose Blättchen vom F.P. 148—149°. Ausbeute 4 g.

Die Nitrierung entspricht folgendem Schema:

HO · $C_6H_3$ · CHO · $OCH_3$ (Isovanillin) → HO · $C_6H_2$ · CHO · $NO_2$ · $OCH_3$ (symm. Nitroisovanillin)

HO · $C_6H_3$ · CHO · $OCH_3$ (Isovanillin) → HO · $C_6H_2$ · CHO · $NO_2$ · $OCH_3$ (vizin. Nitroisovanillin)

3. Alkohol, Holzgeist, Glyzerin können als Verdünnungsmittel bei der Nitrierung des Phenols zu Pikrinsäure dienen, wie solches im französischen Patent 345 441 angegeben ist[1]). Das Phenol wird hierbei eher angegriffen als die genannten Lösungsmittel. Auch Nitrobenzol ist als Lösungsmittel verwendbar.

**Nitrierung von Phenol zu Pikrinsäure in alkoholischer oder Glyzerinlösung.** 100 Teile Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 werden mit 30 Teilen Alkohol gemischt und unter gutem Rühren 20 Teile Phenol zugegeben. Der Alkohol kann auch durch Holzgeist oder Glyzerin ersetzt werden. Das Reaktionsprodukt, in heißes Wasser gegossen, scheidet Pikrinsäure in kristallinischer Form und einer Menge von 95 % der Theorie (berechnet auf wasserfreies Phenol) aus.

4. Um o-Nitro-p-Kresol aus p-Kresol zu gewinnen, bedient man sich nach G. Schulz[2]) des Benzols als Lösungsmittel für das Kresol.

**Nitrierung von p-Kresol in Benzol mit verdünnter Salpetersäure zu o-Nitro-p-Kresol ($CH_3 : NO_2 : OH = 1:3:4$).** 100 g p-Kresol (F.P. 36°) in 200 g Benzol gelöst werden während einer Stunde unter Umrühren und Kühlung mit Wasser bei ca. 20° mit 300 g Salpetersäure (aus 1 Teil roher Salpetersäure und 1 Teil Wasser) behandelt. Dann wird das Gemisch eine Zeitlang geschüttelt und nach Absitzen der beiden Schichten die unten befindliche Salpetersäure abgezogen. Die Benzollösung wird mit Wasserdampf behandelt, wobei das Benzol mit etwas o-Nitro-p-Kresol zuerst übergeht. Letzteres wird mit Natronlauge daraus entfernt und aus dem Natriumsalz durch Säure wieder in Freiheit gesetzt. Das gesamte o-Nitro-p-Kresol wird darauf mit Wasserdampf übergetrieben. Aus 100 g p-Kresol gewinnt man 126 g o-Nitro-p-Kresol (89 % der Theorie).

5. Einer bedeutenden Anwendung als Lösungs- oder Emulgierungsmittel für Salpetersäure scheinen auch die seit einiger Zeit im Handel befindlichen chlorierten Äthane fähig zu sein.

## h) Nitrierung mit salpetriger Säure und mit Stickstoffoxyden.

Läßt man wässerige salpetrige Säure auf organische Verbindungen einwirken, so beobachtet man in vielen Fällen das Auftreten von Nitroprodukten. *Die salpetrige Säure vermag also nitrierend zu wirken.*

---

[1]) Verfahren von O. Wichart. Vgl. P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. 8, 131 (1908).

[2]) G. Schultz, B. 40, 4324 (1907). — Siehe weiter G. Schultz und O. Löw, B. 42, 577 (1909); B. 43, 1899 (1910).

So läßt sich Salizylsäure mit Hilfe von salpetriger Säure glatt und mit besserer Ausbeute als durch Salpetersäure zu *Nitrosalizylsäure* (COOH : OH : $NO_2$ = 1 : 2 : 5) nitrieren [2]:

COOH, –OH → COOH, –OH, $NO_2$–

Salizylsäure → 5-Nitrosalizylsäure

**Nitrierung von Salizylsäure mit salpetriger Säure zu 5-Nitrosalizylsäure.** 100 g Salizylsäure werden mit 130 g Natriumnitrit und 150 g Wasser verrührt und langsam unter beständigem Rühren 1200 ccm Schwefelsäure der Dichte 1.52 zugegeben. Die Schwefelsäure darf nicht über 15° warm sein. Nach etwa vier Stunden wird auf 50° erwärmt, dann noch einige Stunden stehen gelassen, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, und auf dem Wasserbade erhitzt. Man läßt erkalten und filtriert den Niederschlag ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser hat man 85 g Nitrosalizylsäure.

Dieselbe Nitrosalizylsäure entsteht auch, wenn man die durch Erhitzen von Bleinitrat entstehenden nitrosen Gase in eine Eisessiglösung von Salizylsäure leitet [3].

Auch die *vicinale Nitrosalizylsäure* (COOH : OH : $NO_2$ = 1 : 2 : 3) läßt sich aus Salizylsäure und salpetriger Säure leicht gewinnen; ebenso die *m-Nitro-p-oxybenzoësäure* (COOH : $NO_2$ : OH = 1 : 3 : 4) aus p-Oxybenzoësäure [4].

**Nitrierung von p-Oxybenzoësäure mit salpetriger Säure zu m-Nitro-p-oxybenzoësäure.** Zu einer Mischung von 100 g p-Oxybenzoësäure mit 200 g Nitrit und 200 ccm Wasser setzt man 1000 ccm Schwefelsäure der Dichte 1.52 zu und läßt einen Tag lang stehen. Der ausgeschiedene Niederschlag wird zweimal aus Wasser umkristallisiert und ist dann reine m-Nitro-p-oxybenzoësäure. Die Ausbeute beträgt 120 g oder 91 % der Theorie.

Deninger führte Anilin mit salpetriger Säure in *Nitrophenol* über. Hier geht also neben der Diazotierung eine Nitrierung vor sich [5].

Durch Zincke [6] sind Fälle bekannt geworden, in denen halogenierte Phenole durch salpetrige Säure in Nitrophenole verwandelt wurden, wenn man die Eisessiglösung des betreffenden Phenols mit festem Natriumnitrit versetzte. Ähnlich wirkten Alkylnitrite. Nitrosophenole ließen sich dabei nicht beobachten. Über nitrierende Wirkung der salpetrigen Säure auf Dialkylaminobenzoësäuren siehe unten (S. 1167).

Recht gut lassen sich Alizarin- $\alpha$- und -$\beta$-sulfosäure mit salpetriger Säure in Wasser und Eisessig zu *Nitro-alizarinsulfosäuren* nitrieren [1].

Gasförmige salpetrige Säure, also Stickstoffoxyde, werden nicht nur zur Nitrosierung, sondern auch zur Nitrierung angewandt, nitrieren aber oft in ganz anderer Weise als Salpetersäure.

Über Diazotierung mittels nitroser Dämpfe siehe S. 816.

***Darstellung flüssiger salpetriger Säure*** [7]. *Man erwärmt konzentrierte Salpetersäure mit walnußgroßen Stücken von Arsentrioxyd oder mit Stärke. Die sich ent-*

---

[1]) A. Deninger, J. pr. [2] 42, 550 (1888). [2]) Hübner, A. 195, 7 (1879).

[3]) A. Deninger, J. pr. [2] 42, 555 (1888).

[4]) Deninger, J. pr. [2] 40, 298 (1887). [5]) Th. Zincke, J. pr. [2] 61, 561 (1900).

[6]) D.R.P. 50708. — Über Nitrierungen mit Hilfe von salpetriger Säure vergleiche man noch: Wurster und Schobig, B. 12, 1816 (1879). — Koch, B. 20, 2459 (1886). — Ruff und Stein, B. 34, 1677 (1901). — R. Stoermer, B. 31, 2523 (1898). — Pinnow, B. 31, 2982 (1898). — Häussermann und Bauer, B. 31, 2987 (1898). — Rupe und Braun, B. 34, 3525 (1901). — Niementowski, B. 20, 1890 (1887). — Bei der Nitrierung p-substituierter Dialkylaniline mittels salpetriger Säure tritt die Nitrogruppe in o-Stellung zur Dialkylaminogruppe. [7]) J. Schmidt, D.R.P. 129990.

*wickelnden rotbraunen Gase werden mit Eis oder kalter Luft in einer Vorlage verdichtet. Sie verdichten sich noch bei $+8^{0}$ zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die bei ca. $30^{0}$ siedet. (Flüssige salpetrige Säure ist blau. Das Grün entsteht durch die braunen Gase.)* Vgl. den Apparat 2. Bd. S. 816.

Stickstoffdioxyd gibt mit ungesättigten Substanzen verschiedener Art Additionsverbindungen, die bei der Behandlung mit Alkalien und reduzierenden Mitteln unter Abspaltung von $NO_2H$ in Nitroverbindungen übergehen [1]). $\beta$-Naphtol gibt nach dieser Nitrierungsmethode 75 % seines Gewichts an *Nitronaphtol*. $\alpha$-Naphtol verhält sich ähnlich.

Aus Tetrachlor- und Tetrabromäthylen erhält man mit reinem Stickstoffdioxyd *Dinitro-tetrachlor-* und *Dinitro-tetrabromäthan*, $CCl_2(NO_2) \cdot CCl_2(NO_2)$ und $CBr_2(NO_2) \cdot CBr_2(NO_2)$, aus Diphenyldichloräthylen, $(C_6H_5)_2C:CCl_2$ das *Dipheuyldinitrodichloräthan*, $(C_6H_5)_2(NO_2)C \cdot C(NO_2)Cl_2$ [2]). Die Halogenatome bleiben also in diesen Fällen erhalten. Jodierte Äthylene dagegen, wie Tetrajodäthylen, $CJ_2:CJ_2$, bilden bei der gleichen Behandlung (oder auch bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure) Nitrokörper unter Verdrängung eines oder zweier Jodatome durch Nitrogruppen (siehe unten)[3]).

*Zur **Darstellung des reinen Stickstoffdioxyds** erwärmt man Salpetersäure mit Arsentrioxyd, trocknet die entwickelten Gase mit Kalziumnitrat und sättigt sie dann mit Sauerstoff*[4]).

Julius Schmidt zeigte, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe Stickstoffoxyde derart an die doppelten Bindungen addieren können (ähnlich wie Nitrosylchlorid), daß Dinitroverbindungen entstehen. So gibt Tolan zwei isomere *Dinitrotolane*,

$$\underset{\beta\text{-Dinitrotolan}}{\begin{matrix} C_6H_5 - C - NO_2 \\ \| \\ C_6H_5 - C - NO_2 \end{matrix}} \longleftarrow \underset{\text{Tolan}}{\begin{matrix} C_6H_5 - C \\ \||| \\ C_6H_5 - C \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\alpha\text{-Dinitrotolan}}{\begin{matrix} C_6H_5 - C - NO_2 \\ \| \\ O_2N - C - C_6H_5 \end{matrix}};$$

Stilben, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, dagegen neben $\beta$-*Diphenyldinitroäthan* ein *Stilbennitrosit* [5]). Es sei hier zugleich auf die interessanten Beobachtungen von H. Wieland über Additionen höherer Stickstoffoxyde an doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoffe verwiesen [6]).

Über Darstellung von meso-Dinitro-di-biphenylenäthan und Diphenyldinitroäthylen vergleiche man die Literatur [7]).

Bei der Einwirkung auf Phenanthren greifen die Stickstoffoxyde die mittleren Kohlenstoffatome an und bilden komplizierte Nitroverbindungen [8]).

Alizarin wird durch Stickstoffoxyde zu $\beta$-Nitroalizarin nitriert, während es in rauchender Schwefelsäure mit Salpetersäure *$\alpha$-Nitroalizarin* liefert. (Siehe S. 983, 984.)

**Nitrierung von Vanillin in ätherischer Lösung mit nitrosen Gasen zu Nitrovanillin** [9]). In die eisgekühlte Lösung von 5 g Vanillin in etwa 100 ccm Äther wird etwa

---

[1]) Armstrong und Rossiter, P. Ch. S. 1891, 91; B. 24, R. 722 (1891).

[2]) H. Biltz, B. 35, 1528 (1902).

[3]) H. Biltz, B. 30, 1209 (1897). — H. Biltz und Kedesdy, B. 33, 2190 (1900).

[4]) H. Biltz, B. 35, 1528 (1902). [5]) J. Schmidt, B. 34, 619, 3539 (1901).

[6]) H. Wieland, A. 328, 160 (1903); A. 360, 299 (1908). — Man vergleiche ferner noch A. Semenoff, Jb. 1864, 480. — F. Guthrie, A. 119, 84 (1861). — S. Gabriel, B. 18, 2438 (1885).

[7]) C. Graebe u. H. Stindt, A. 291, 3 (1896). — J. Schmidt, B. 34, 621 (1901).

[8]) J. Schmidt, B. 33, 325 (1900). — J. Schmidt u. Strobel, B. 34, 1461 (1901).

[9]) F. Hayduck, B. 36, 2933 (1903).

eine Stunde lang salpetrige Säure eingeleitet, wobei sich das schwer lösliche Nitrovanillin in goldgelben Blättchen abscheidet. Aus Wasser und Alkohol kristallisiert es in gelben Nadeln, aus Toluol in gelben Blättchen vom F.P. 175—176°.

**Nitrierung von Protokatechualdehyd in ätherischer Lösung mit nitrosen Gasen zu o-Nitroprotokatechualdehyd ($CHO : OH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$)**[1]. In eine eisgekühlte Lösung von 5 g Protokatechualdehyd in etwa 100 ccm Äther wird eine halbe Stunde lang salpetrige Säure eingeleitet, die aus Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird. Die Lösung wird mit Eiswasser gewaschen und gibt, in der Kälte zu freiwilligem Verdunsten gebracht, einen gelben kristallinischen Rückstand. Derselbe wird aus Äther-Ligroïn in langen gelben Nadeln vom F.P. 176° erhalten. Ausbeute 60 %.

Auch Stickstoffpentoxyd wird zum Nitrieren benutzt, so zur Darstellung von *Tetranitromethan* aus Essigsäureanhydrid[2].

***Darstellung von Salpetersäureanhydrid $N_2O_5$***[3]. *Annähernd wasserfreie Salpetersäure oder wasserfreie Säure wird in eine Retorte mit angeschliffener Vorlage zur doppelten Menge Phosphorpentoxyd gegeben. Beim Umschütteln des schwach erwärmten Gemisches (wasserfreie und nahezu wasserfreie Salpetersäure mischen sich mit Phosphorsäureanhydrid ohne merkliche Erwärmung) destilliert Salpetersäureanhydrid über und erstarrt an den Wänden der Vorlage zu Kristallen, von denen man bis 70 % erhält.* —

Am besten benutzt man Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel. Übrigens erhält man eine Lösung von Stickstoffpentoxyd schon durch Versetzen wasserfreier Salpetersäure mit Phosphorpentoxyd.

Anilin geht bei — 20° durch Stickstoffpentoxyd zum Teil in Phenylnitramin über.

Hoff benutzte eine Tetrachlorkohlenstofflösung von Stickstoffpentoxyd zur Darstellung von *p-Tolylnitramin*[4]. Man vergleiche den Abschnitt über Nitramine und Nitrimine (S. 1168 ff.).

## i) Einführung der Nitrogruppe mittels Äthylnitrats $C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$.

***Darstellung von Äthylnitrat***[5]. *Man erhitzt reine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 mit 1 % ihres Gewichts an Harnstoffnitrat bis zum lebhaften Kochen und kühlt ab. 200 g der so gereinigten Säure werden mit 200 ccm käuflichem absoluten Alkohol und 50 g salpetersaurem Harnstoff aus einer tubulierten Retorte mit Wasserkühler auf dem Sandbade zur Hälfte abdestilliert. Dann läßt man aus einem Tropftrichter ein frisch bereitetes Gemisch von 200 g stickoxydfreier Salpetersäure und 100 ccm absolutem Alkohol in dem Maße zufließen, als der Retorteninhalt abdestilliert (nicht zur Trockne dampfen und nicht unterbrechen!). Man wäscht das Destillat mehrmals mit Wasser und trocknet mit geschmolzenem Chlorkalzium. Die Ausbeute an Äthylnitrat ist annähernd gleich dem Gewichte des verarbeiteten Alkohols. Zur weiteren Reinigung destilliert man aus einem Kochsalzbade (Siedep. 106°) ab. Siedepunkt des Äthylnitrats 86°. Bei Überhitzung tritt explosionsartige Zersetzung ein.*

**1.** Äthylnitrat wird einmal als direktes Nitrierungsmittel verwandt und ist namentlich zur Nitrierung von Amiden von Thiele und Lachmann empfohlen worden[6]. Dabei bilden sich Nitramine (S. 1168), die teils weiterer Nitrierungunter worfen werden können — da die Amingruppe nunmehr

---

[1]) F. Hayduck, B. 36, 2931 (1903).
[2]) Schenck, C. C. 1909, II, 81.
[3]) R. Weber, J. pr. [2] 6, 342 (1872). — Lothar Meyer, B. 22, 23 (1889). — Hoff, A. 311, 91 (1900). [4]) Hoff, A. 311, 92 (1900).
[5]) W. Lossen, A. Spl. 6, 220 (1868). — Vgl. Bertoni, Jb. (1876), 333. — F. W. Henle, Praktikum (Leipzig 1909), S. 113. — Friedmann und Kempf, Abderhaldens Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, I, S. 1096.
[6]) Thiele und Lachman, A. 288, 285, 287, 301 (1895); Thiele und Loeb, A. 288, 287 (1895). Man vergleiche den Abschnitt „Nitramine und Nitrimine" S. 1168.

geschützt ist —, teils — in der aromatischen Reihe — durch Umlagerung in kernnitrierte Arylamine sich verwandeln lassen.

Das Phenylnitramin z. B. wird von Mineralsäuren schon in der Kälte zu *o- (und p-)Nitranilin* (Mengenverhältnis von o- zu p-Verbindung = 8 : 1) umgelagert[1]), erleidet Umlagerung aber auch schon bei längerer Belichtung:

$$C_6H_5NHNO_2 \text{ (Phenylnitramin)} \longrightarrow C_6H_4(NO_2)NH_2.$$

2. Eine Rolle von beträchtlicher Wichtigkeit spielt das Äthylnitrat in der Synthese von Nitrokörpern: Es läßt sich ebenso wie viele Ester organischer Säuren unter dem Einflusse von Natrium oder Natriumäthylat mit „sauren" Methylengruppen kondensieren, W. Wislicenus hat gezeigt[2]), daß dabei die Natriumsalze von Isonitroverbindungen entstehen:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2 + NaOC_2H_5 + CH_2\begin{matrix}\diagup X \\ \diagdown Y\end{matrix} = C\begin{matrix}\diagup X \\ \diagdown Y\end{matrix}\!:NO \cdot ONa + 2\,C_2H_5OH$$

Das Verfahren erinnert an die Kondensationen, die reaktive Methylengruppen (2. Bd. 346) enthaltende Verbindungen mit Nitrosodialkylanilinen[3]), kernnitrosierten Alkyl-anthranilsäuren[4]) und Chinonoxim-karbonsäure[5]) eingehen und dürfte von ziemlich ausgedehnter Verwendbarkeit zur Synthese von Nitrokörpern sein. So ist wohl die billigste und bequemste Synthese des *Phenylnitromethans* die auf der Kondensation von Benzylzyanid mit Äthylnitrat beruhende:

$$\underset{\text{Benzylzyanid}}{\begin{matrix}C_6H_5 \cdot CH_2 \\ | \\ CN\end{matrix}} + \underset{\text{Äthylnitrat}}{C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2} + NaOC_2H_5 = \underset{\text{Natrium-Phenylisonitroacetonitril.}}{\begin{matrix}C_6H_5 \cdot C:NOONa \\ | \\ CN\end{matrix}} + 2\,C_2H_5OH$$

**Darstellung von Phenylnitromethan aus Benzylzyanid und Äthylnitrat.** Eine gewogene Menge Natrium wird in der zehn- bis zwölffachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in diese Äthylatlösung unter Kühlung — nach Meisenheimer[6]) ist es indessen besser, die Flüssigkeit sich stark erwärmen zu lassen — ein Gemisch molekularer Mengen von Benzylzyanid und Äthylnitrat eingetragen. In der Lösung scheidet sich das Natrium-Phenylisonitroacetonitril als farblose oder bräunliche Kristallmasse aus, die im letzteren Falle durch Waschen mit Äther rein weiß wird. Das Produkt läßt sich aus Alkohol umkristallisieren und ohne besondere Sorgfalt in einer Ausbeute von 70—80 % der Theorie aus reinem Salz gewinnen. Das Salz wird mit überschüssiger Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Dadurch wird die Zyangruppe verseift und beim Ansäuern unter Kohlensäureentwicklung Phenylisonitromethan gebildet:

$$\underset{\text{Phenyl-zyanisonitromethan-Natrium}}{\begin{matrix}C_6H_5 \cdot C:NOONa \\ | \\ CN\end{matrix}} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5 \cdot C:NOONa \\ | \\ COONa\end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Phenyl-isonitromethan}}{C_6H_5CH = NOOH}$$

---

[1]) Vergleiche Bamberger und Storch, B. 26, 477 (1893). — Bamberger und Landsteiner, B. 26, 493 (1893). — Bamberger, B. 27, 359, 584, 668, 2601 (1894). — Hantzsch, B. 27, 1729 (1894).

[2]) W. Wislicenus und A. Endres, B. 35, 1755 (1902).

[3]) Ehrlich und Sachs, B. 32, 234 (1899). — Sachs und Mitarbeiter, B. 33, 959 (1900); B. 34, 118, 494, 3047 (1901); B. 35, 1224, 1437, 2704, 3319, 3507 (1902); B. 36, 757, 959, 1132, 3221, 3233 (1903); B. 37, 1872, 2638 (1907); B. 41, 112 (1908).

[4]) J. Houben, W. Brassert und L. Ettinger, B. 42, 2745 (1909). — Houben, B. 42, 3188 (1909).

[5]) Houben, Brassert und Ettinger, B. 42, 2758 (1909).

[6]) J. Meisenheimer, A. 355, 284 (1908). — Hebt man die Kühlung auf, so wird die Reaktion in kurzer Zeit so heftig, daß der Alkohol ins Sieden gerät.

Das Phenylisonitromethan wird ausgeäthert, nach Gabriel[1]) im Dampfstrom destilliert und nach Holleman[2]) gereinigt. Aus 10 g des Natriumsalzes können 4 g reines, öliges Phenylnitromethan gewonnen werden.

Nach der W. Wislicenus-Endresschen Methode wurden verschiedene arylierte Methylzyanide über die entsprechenden Aryl-isonitro-acetonitril-natriumverbindungen in *o-, m- und p-Tolylnitromethan, α-* und *β-Naphtylnitromethan* übergeführt[3]).

## II. Austausch von Halogen gegen die Nitrogruppe.

### a) Methode von V. Meyer.

*Zum Austausch von Halogen gegen die Nitrogruppe setzt man nach V. Meyer[4]) Halogenalkyle mit Silbernitrit um nach der Gleichung*

$$RJ + NO_2 \cdot Ag = R \cdot NO_2 + AgJ.$$

Diese Reaktion vollzieht sich glatt eigentlich nur mit Halogenmethyl. Schon beim Halogenäthyl und bei den höheren Halogenalkylen, besonders auch bei den sekundären und noch mehr bei den tertiären Halogenalkylen[5]) vollzieht sich auch noch eine andere von vorn herein näherliegende Reaktion, die zu Salpetrigsäureestern führt:

$$RJ + NO_2 \cdot Ag = R \cdot O_2N + AgJ.$$

Bei den tertiären Halogenalkylen bilden sich diese Ester fast ausschließlich. Da ihr Siedepunkt wesentlich unter dem der Nitrokörper liegt, lassen sie sich leicht von diesen trennen.

Nur Silber- und Mercuronitrit[6]) sind bei obiger Methode der Darstellung von Nitroverbindungon brauchbar, andere salpetrigsaure Salze, Kaliumnitrit, Bleinitrit z. B. im Wesentlichen nicht[7]). Dagegen geben Salze der Äthylschwefelsäure (Na-, K-, Ba- und Ca-Salze) auch mit Alkali und Erdalkalinitriten Äthylnitrit und Nitroäthan[8]).

Auch zeigt die S. 1163 besprochene Kolbesche Methode, daß unter Umständen Alkalinitrite zum Austausch von Halogen gegen den Nitrorest ausgezeichnet geeignet sein können, ein unüberbrückbarer Unterschied zwischen der Wirkungsweise des Silber- und Kaliumnitrits also nicht besteht.

*Zur **Darstellung von Silbernitrit** vermischt man nach V. Meyer am besten die konzentrierte lauwarme Lösung von Silbernitrat (1 Mol.) mit einer solchen von Kalinitrit (1,2 Mol.) und läßt erkalten. Das Silbernitrit kristallisiert in Nadeln aus, wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.*

#### 1. In der aliphatischen Reihe.

**Darstellung von Nitroäthan aus Jodäthyl und Silbernitrit.** Zu 2090 g Silbernitrit in einem geräumigen Rundkolben werden durch einen Intensiv-Rückflußkühler 1700 g Jod-

---

[1]) Gabriel, B. 18, 1254 (1885).
[2]) Holleman, R. 13, 406 (1894); B. 28, R. 235 (1895).
[3]) W. Wislicenus und H. Wren, B. 38, 502 (1905).
[4]) V. Meyer und Mitarbeiter, A. 171, 1 (1874); 175, 88 (1875); 180, 111 (1876). Vgl. G. Götting, A. 243, 104 (1888). — V. Meyer, B. 8, 30 (1875); 20, 531 (1887).
[5]) Tscherniak, A. 180, 158 (1875). [6]) Ray, A. 316, 252 (1901).
[7]) Kaufler und Pomeranz, M. 22, 492 (1901).
[8]) Prafulla Chandra Ray und P. Neogi, P. Ch. S. 22, 259; C. C. 1907, I, 235.

äthyl so langsam zugelassen, daß die Flüssigkeit lebhaft siedet, ohne überzusteigen. Der Kolben wird hierbei nicht geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man auf dem Wasserbade ab und fraktioniert das Destillat. Ausbeute ca. 50 % der Theorie. Siedepunkt 113°.

Auch ungesättigte Nitroverbindungen lassen sich nach dieser Methode darstellen, so das *Nitropropylen*, $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$ [1]).

**Darstellung von Nitropropylen (Nitroallyl) aus Allyljodid und Silbernitrit.** 10 g Allyljodid, gelöst im 2—3 fachem Volumen Äther, werden zu einem Gemisch von 12 g frisch dargestellten, völlig trocknen Silbernitrits (1,3 Mol.) und 12 g ausgeglühtem Sande gegeben. Die häufig schon in der Kälte beginnende Reaktion wird durch schwaches Erwärmen in einem nicht über 40° erwärmten Wasserbade vollendet, die farblose Flüssigkeit (nach Erneuerung etwa verdunstenden Äthers während der Reaktion) filtriert, der Rückstand häufig mit wenig Äther extrahiert und die Flüssigkeit zur Abscheidung geringer Mengen gelöster Silbersalze einen halben Tag lang stehen gelassen. Man filtriert dann nochmals, fügt das doppelte Quantum absoluten Alkohols zu und versetzt unter Kühlung und gutem Umrühren mit einer zur vollständigen Fällung nicht ganz genügenden Menge frisch dargestellten absolut alkoholischen Natriumalkoholats. Das sogleich ausfallende Natriumsalz wird unter öfterem Durchkneten häufig mit absolutem Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen, sogleich auf Ton gestrichen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das rötlich gefärbte Produkt ist fast immer sogleich analysenrein. Die Anwendung von Jodallyl ist der des Bromides vorzuziehen. Man löst das Natriumsalz in wenig Wasser, versetzt mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, wäscht mit Wasser, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat, destilliert den Äther vorsichtig ab und trocknet das zurückbleibende Nitropropylen, ein bräunliches Öl, zwölf Stunden lang im Exsikkator. Siedepunkt 88° bei 180 mm.

In gleicher Weise wurde aus Trimethylenjodid eine *Dinitroverbindung*, das *1,3-Dinitropropan*, gewonnen [2]), aus Trimethylenchlorobromid ein *Chlornitropropan*.

Besonders interessant ist die Einwirkung von Silbernitrit auf Methylenjodid [3]). Hierbei wird nur ein Jodatom durch den Nitrorest ersetzt, auch wenn das Silbernitrit im Überschuß ist, und es entsteht *Jodnitromethan*, $CH_2(J)NO_2$, ein Öl von stechendem Geruch. Auch das Jodnitromethan bildet ein Natriumsalz und läßt sich durch dieses reinigen.

Durch Anwendung der Meyerschen Methode auf Glykoljodhydrine kann man zu Nitroalkoholen gelangen, so vom Glykoljodhydrin zum *Nitroäthylalkohol* [4]).

$$\underset{\text{Glykoljodhydrin.}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot J \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} + NO_2Ag = \underset{\text{Nitroäthylalkohol.}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot NO_2 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} + AgJ$$

L. Henry gewann so mit 70 % Ausbeute *3-Nitropropanol* aus Trimethylenmonojodhydrin [5]).

Über Darstellung von *γ-Nitropropylphtalimid* aus γ-Jodpropylphtalimid und Silbernitrit vergleiche man Gabriel [6]), über *α-Nitroacetessigester* aus Jodacetessigester und Silbernitrit Schönbrodt [7]).

Auch Nitroketone lassen sich auf diesem Wege gewinnen, so *Nitroaceton* aus Jodaceton und Silbernitrit [8]), *ω-Nitroacetophenon* — allerdings in sehr schlechter Ausbeute — aus ω-Jodacetophenon [9]).

---

1) P. Askenasy und V. Meyer, B. 25, 1701 (1892).
2) Keppler und V. Meyer, B. 25, 1709 (1892).
3) V. Meyer, B. 24, 4244 (1891). — Russanow, B. 25, 2635 (1892).
4) Demuth und V. Meyer, A. 256, 28 (1889).
5) L. Henry, Bull. Acad. Belg. [3] 33, 412; C. C. 1897, II 337. — Über andere Nitroalkohole vergleiche man L. Henry, Bull. acad. Belg. [3] 29, 834; C. C. 1895 II 156, 525; Bull. acad. Belg. [3] 33, 117; C. C. 1897 I 741.
6) Gabriel, B. 38, 1692 (1905).
7) Schönbrodt, A. 253, 183 (1889).
8) A. Lucas, B. 32, 3179 (1899).
9) A. Lucas, B. 32, 601 (1899).

Nach vielen vergeblichen Versuchen ist auch die Darstellung des *Nitroessigsäureäthylesters* aus Bromessigester und Silbernitrit gelungen [1]. (Über freie Nitroessigsäure siehe S. 1175.) *β-Nitropropionsänre* entsteht aus β-Jodpropionsäure mit Silbernitrit, ebenso ihr Äthylester.

### 2. In der aromatischen Reihe.

Man hat den naheliegenden Versuch gemacht, auch aromatische Verbindungen mit halogenierten Seitenketten nach der V. Meyerschen Methode in Nitroderivate überzuführen, so zunächst das Benzylchlorid. Es gelang aber weder Brunner [2], noch van Renesse [3], Benzylhalogenid in Phenylnitromethan zu verwandeln. Erst Holleman [4]) stelite aus Benzylchlorid und Silbernitrit Phenylnitromethan her. Hantzsch und O. W. Schultze [5] zeigten dann, daß es sich auch aus Benzyljodid mit verhältnismäßig sehr guter Ausbeute und, wenn man im kleinen Maßstabe arbeitet, wohl am leichtesten gewinnen lasse. Zum richtigen Verlauf der Reaktion ist es notwendig, das Silbernitrit in die auf 0° abgekühlte ätherische Lösung des Benzyljodids einzutragen und das Gemisch etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Die Isolierung über das Natriumsalz und die Reinigung des letzteren wird nach Angaben Hollemans ausgeführt [6]. Während das Benzyljodid etwa 30% Ausbeute gibt, liefert p-Brombenzyljodid in 65—70%iger Ausbeute das *p-Bromphenylnitromethan* [7].

## b) Methode von H. Kolbe.

Neben der V. Meyerschen ist die Kolbesche Methode zur Gewinnung von Nitroverbindungen besonders wichtig [8]. Sie geht von α-Halogenfettsäuren aus, deren Halogen im Verlaufe verschiedener Reaktionen durch den Nitrorest unter Abspaltung von Kohlensäure ersetzt wird.

Möglicherweise wird z. B. das Nitromethan aus Chloressigsäure nach folgendem Schema gebildet:

$$CH_2ClCOOK \xrightarrow{NO_2K} CH_2(NO_2)COOK \xrightarrow{H_2O} CH_3NO_2 + CO_3HK.$$

Da das Nitromethan der Reaktionsmasse durch Destillation sofort entzogen wird und nie mehr als höchstens 50% der theoretischen Ausbeute erhalten werden, ist es denkbar, daß es noch in anderer Weise entsteht:

$$2\,CH_2(NO_2)COOK = CH(COOK):NOOK + CH_3NO_2 + CO_2.$$

[1]) Forcrand, C. r. 88, 974 (1879); J. f. pr. Ch. 19. 487 (1879). Bl. 31, 536 (1880). — Lewkowitsch, J. pr. Ch. [2] 20, 163 (1879). — A. Steiner, B. 15, 1604 (1882). — Vgl. Lepercq, Bull. [3] 7, 359 (1892). — L. Bouveault und A. Wahl, C. r. 131, 687, 748 (1900); C. C. 1900 II 1099, 1263. — A. Wahl, C. r. 132, 1050; C. C. 1901 I 1196. — Vgl. dagegen Scholl und Schöfer, B. 34, 870 (1901), die nach dieser Methode keinen Nitroessigester erhalten konnten. Nitroessigsäure-methylesterkalium, Nitroessigsäuremethylester und Bromnitroessigsäure-methylester wurden von H. Wieland, A. 327, 247, 248, 249 (1903), aus Phenylnitro-isoxazol gewonnen, das leicht aus Zimmtaldehyd und nitrosen Gasen entsteht: H. Wieland, A. 327, 243 (1903).

[2]) Brunner, B. 6, 965 (1873); 9, 1744 (1876).

[3]) van Renesse, B. 9, 1454 (1876).

[4]) A. F. Holleman, Rec. trav. 13, 405; B. 28, R. 235 (1895).

[5]) Hantzsch und O. W. Schultze, B. 29, 699 (1896.

[6]) A. F. Holleman, Rec. trav. 13, 405 (1895); B. 28, 235 (1895).

[7]) Hantzsch und O. W. Schultze, B. 29, 2253 (1896).

[8]) H. Kolbe, J. pr. [2] 5, 427 (1872).

Nach der Kolbeschen Methode lassen sich verschiedene Nitrokohlenwasserstoffe gewinnen. So stellt man das Nitromethan billiger und bequemer her als nach der Meyerschen Methode. Steinkopf und Kirchhoff haben das Verfahren gut ausgearbeitet [1]).

**Darstellung von Nitromethan aus Chloressigsäure.** Ein Jenaer Zweiliter-Rundkolben ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, der ein zum Kühler führendes, gebogenes Glasrohr, einen Tropftrichter und ein bis auf den Boden des Kolbens gehendes Rohr trägt, das durch einen Schlauch mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht und durch einen Quetschhahn abgeschlossen ist. Am anderen Ende des absteigenden Kühlers befindet sich die in Abb. 29 dargestellte Apparatur, die ein ständiges, rasches und bequemes Trennen des überdestillierenden Nitromethans vom Wasser gestattet, während das gleichzeitig übergehende Wasser durch das Abflußrohr in eine zweite Vorlage tropft.

Abb. 29. Vorlage für Darstellung von Nitromethan.

Um größere Mengen Chloressigsäure in Nitromethan zu verwandeln, neutralisiert man zunächst nur 500 g, die man in 1 l Wasser löst, mit 280—300 g kalzinierter Soda. Zu der so erhaltenen Lösung von chloressigsaurem Natrium fügt man eine Lösung von 300 g Natriumnitrit in 500 g Wasser, gibt etwa ein Viertel der Reaktionsmischung in den Zweiliter-Rundkolben, erhitzt zum Sieden und läßt zu der siedenden Lösung den Rest in solchem Tempo zufließen, daß ein ständiges Übergehen von Nitromethan stattfindet. Diese Methode des Zutropfenlassens hat den doppelten Vorteil: erstens wird eine zu heftige Reaktion, wie sie bei der Verarbeitung so großer Mengen leicht vorkommen könnte, vermieden, und zweitens wird das Nitromethan gleich nach seiner Entstehung dem zersetzenden Einfluß des heißen Wassers entzogen.

Ist alles zugegeben, so erhitzt man noch so lange, bis kein Nitromethan mit den Wasserdämpfen mehr übergeht und destilliert dann noch etwa 250 ccm Wasser ab (so lange sind noch merkliche Mengen Nitromethan darin gelöst), entfernt nun die Flüssigkeit durch Absaugen aus dem Rundkolben bis auf etwa 100 ccm, erhitzt wieder zum Sieden und läßt die inzwischen durch Neutralisieren von weiteren 500 g Chloressigsäure und Zufügen von Natriumnitrit hergestellte Reaktionslösung in gleicher Weise wie vorher zufließen. Durch Wiederholung dieser Vorgänge kann man ohne Unterbrechung beliebige Mengen Chloressigsäure in Nitromethan überführen.

Das so gewonnene Nitromethan, das schon in rohem Zustande fast völlig farblos ist, fängt man sofort über etwas Chlorkalzium auf. Die mit dem Nitromethan übergehenden Wässer werden mit Kochsalz gesättigt (auf 100 ccm Flüssigkeit 30—35 g) und in einer analogen Apparatur, bei der jedoch der Destillationskolben nur ein Liter zu fassen braucht und des Tropftrichters sowie des Abflußrohres entbehren kann, sofort wieder zu etwa einem Drittel abdestilliert und der Prozeß mit den dabei entstehenden Destillationswässern nochmals wiederholt. Man erhält so weitere Mengen Nitromethan. Die Reinigung erfolgt durch Destillation über wenig Quecksilberoxyd. Die Ausbeute beträgt 50 % der Theorie. Man kann ohne Schwierigkeit am Tage zwei Kilogramm und mehr Chloressigsäure verarbeiten.

## c) Verdrängung von Halogen durch den Nitrorest mittels überschüssiger Salpetersäure.

Außer der Meyerschen und der Kolbeschen Methode zum Ersatz von Halogen durch die Nitrogruppe läßt sich in verschiedenen Fällen *Halogen einfach durch Behandlung der halogenierten Verbindung mit einem großen Überschuß von Salpetersäure gegen den Nitrorest austauschen,* wie anderseits umgekehrt auch manchmal Nitroreste beim Behandeln mit Halogen durch dieses ersetzt werden. Hier spielen offenbar Gleichgewichtsverhältnisse eine Rolle.

---

[1]) Steinkopf und Kirchhoff, B. 42, 3438 (1909). — Man vgl. Preibisch, J. pr. [2] 8, 310 (1874). — W. Meister, Diss. (Zürich 1906) S. 55. — W. Steinkopf, B. 41, 4457 (1908). — A. Wahl, Bull. [4] 5, 180 (1909).

So geht z. B. das Chloralizarin, mit überschüssiger Salpetersäure behandelt, in *Nitroalizarin* über, indem das Halogen sich durch den Nitrorest ersetzt.

Ein Fall in der Fettreihe, bei welchem Halogen durch die Nitrogruppe verdrängt wird, ist bereits (S. 1158) erwähnt: Tetrajodäthylen gibt mit rauchender Salpetersäure oder Stickstoffoxyden Nitrokörper unter Ersatz eines oder zweier Jodatome [1]).

### III. Austausch von Hydroxyl gegen die Nitrogruppe.

Wie „tertiäre" Wasserstoffatome $\left(\begin{matrix}R \\ R \\ R\end{matrix}\!\!>\!C-H\right)$ (vgl. S. 1139), so sind anscheinend auch „tertiäre" Hydroxylgruppen $\left(\begin{matrix}R \\ R \\ R\end{matrix}\!\!>\!C-OH\right)$ besonders geeignet, sich gegen die Nitrogruppe auszutauschen. So entsteht aus Trimethylkarbinol und Salpetersäure *tertiäres Nitrobutan* [2]) in einer Ausbeute von 8—10% des angewandten Alkohols:

$$\underset{\text{Trimethylkarbinol}}{\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-OH} \longrightarrow \underset{\text{tertiäres Nitrobutan}}{\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-NO_2}$$

aus Dimethyläthylkarbinol *Nitroamylen* $(CH_3)_2C(C_2H_5)NO_2$ [3]).

### IV. Austausch der Sulfosäuregruppe gegen die Nitrogruppe.

(Vgl. auch S. 1051).

Von beträchtlicher Bedeutung ist die Tatsache, daß sich in der aromatischen Reihe Sulfosäuregruppen in vielen Fällen durch den Nitrorest ersetzen lassen. Die Nitrierung wird dadurch unter Umständen zu einer sehr bequemen und glatten. So gehen manche Phenolsulfosäuren, die sich meistens glatt aus Phenolen und konzentrierter Schwefelsäure bilden und für den vorliegenden Fall nicht erst isoliert zu werden brauchen, mit Salpetersäure in Nitrophenole über. Z. B. läßt sich das gewöhnliche Phenol auf diese Weise nitrieren.

Aus α-Naphtol wird 2,4-Dinitronaphtol, das sogenannte **Martiusgelb,** dargestellt, indem man es zunächst in der gleichen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure löst und das Produkt, welches die 1-Naphtol-2,4-disulfosäure enthält, alsdann mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Dabei ersetzen sich die Sulfosäurereste durch Nitrogruppen [4]).

α-Naphtol (OH) $\xrightarrow{SO_4H_2}$ 1-Naphtol-2,4-disulfosäure (OH, $-SO_3H$, $SO_3H$) $\xrightarrow{NO_3H}$ 2,4-Dinitro-α-naphtol (OH, $-NO_2$, $NO_2$)

Auch die Schäffersche Säure, α-Naphtol-2-sulfosäure, liefert mit Salpetersäure 2,4-Dinitronaphtol [5]).

---

[1]) H. Biltz, B. 30, 1909 (1897). — H. Biltz und Kedesdy, B. 33, 2190 (1900). — Vgl. H. Biltz, B. 35, 1528 (1902). [2]) Haitinger, M. 1, 93, 366 (1880).
[3]) Haitinger, M. 2, 290 (1881). [4]) Vgl. Bender, B. 22, 994 (1889).
[5]) Darmstaedter und Wichelhaus, A. 151, 299 (1869).

### V. Austausch von Karboxyl gegen die Nitrogruppe.

*Ein regelrechter und glatter Austausch von Karboxyl gegen den Nitrorest läßt sich im allgemeinen nicht ausführen.*

Er sollte sich indessen in solchen Fällen ermöglichen lassen, in welchen der Ersatz eines $\alpha$-Wasserstoffatoms von Karbonsäuren durch die Nitrogruppe gelingt. Denn die so entstehenden $\alpha$-Nitrosäuren der allgemeinen Formel

$$RCH(NO_2)COOH$$

sind wenig beständig und analog den Malonsäuren zur Abspaltung von Kohlendioxyd geneigt,

$$RCH(NO_2)COOH \longrightarrow RCH_2 \cdot NO_2 + CO_2,$$

womit praktisch ein Ersatz des Karboxyls gegen die Nitrogruppe erreicht wäre.

#### a) In der aliphatischen Reihe.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Karbonsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten[1]), führt in einem Falle zum Ersatz des Karboxyls. So liefert Isobuttersäure mit konzentrierter Salpetersäure *Dinitroisopropan*:

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{(CH_3)_2{>}CH \cdot COOH} \longrightarrow \underset{\text{Dinitro-isopropan}}{(CH_3)_2{>}C(NO_2)_2}$$

Außer der Substituierung des Karboxyls, die sich vielleicht in der oben erwähnten Weise vollzieht, ist also noch eine zweite Nitrogruppe eingetreten.

Isovaleriansäure liefert mit konzentrierter Salpetersäure in der Hauptsache dagegen ein Oxydationsprodukt, die *Methyläpfelsäure*, daneben *β-Nitroisovaleriansäure*[2]) und *Dimethyldinitromethan:*

$$\underset{\text{Isovaleriansäure}}{(CH_3)_2{>}CH \cdot CH_2COOH} \nearrow \underset{\beta\text{-Methyläpfelsäure}}{(CH_3)(HOOC){>}C(OH)CH_2COOH} + \underset{\text{Dimethyl-dinitromethan}}{(CH_3)_2{>}C(NO_2)_2}$$

$$\searrow \underset{\beta\text{-Nitroi-sovaleriansäure}}{(CH_3)_2{>}C(NO_2)CH_2 \cdot COOH}$$

Die nächsthöhere homologe Säure, die Isokapronsäure, gibt mit konzentrierter Salpetersäure kein faßbares Nitro-, sondern ein Oxydationsprodukt[3]) *γ-Karboxy-valerolaktonsäure* $\begin{matrix}HOOC\\CH_3\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ | \\ O - CO\end{matrix}$.

Auf den Übergang von Methylmalonsäure mit Salpetersäure in *Nitroform* $CH(NO_2)_3$ sei hier nur hingewiesen.

#### b) In der aromatischen Reihe.

Häufiger begegnet man dem Ersatz von Karboxyl- durch Nitrogruppen in der aromatischen Reihe. So tritt bei der Nitrierung von p-Dimethylaminobenzoësäure *2,4-Dinitrodimethylanilin* sowie *2,4-Dinitromethylanilin* auf[4]) (neben einer *m-Nitro-p-dimethylaminobenzoësäure*).

[1]) J. Bredt, B. 14, 1780 (1881); 15, 2318 (1882).
[2]) Vgl. Dessaignes, A. 79, 374 (1851).
[3]) J. Bredt und Kershaw, B. 32, 3661 (1899).
[4]) Reverdin, B. 40, 2442 (1907).

Auch bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf p-Dialkylaminobenzoësäuren wurde eine Verdrängung des Karboxyls (aus einem Teil der Säuren) durch die Nitrogruppe beobachtet. Es entstanden in nicht unbeträchtlicher Menge *p-Nitro-dialkylaniline* [1]).

## VI. Austausch der Amino- und Diazo-Gruppe gegen die Nitrogruppe.

(Vgl. auch 2. Bd. S. 839.)

*Ein solcher Austausch wird nach Sandmeyer ausgeführt*[2]), *indem man die neutrale Lösung eines Diazoniumnitrats oder Diazoniumsulfats mit der äquimolekularen Menge Natriumnitrit und dann mit aufgeschlämmtem, fein verteiltem Kupferoxydul versetzt.* Es bildet sich zunächst wohl ein Diazoniumnitrit,

$$R \cdot N:N \cdot ONO_2 + NO_2Na = R \cdot N:N \cdot ONO + NO_3Na,$$

welches unter Stickstoffentwicklung in die Nitroverbindung übergeht, indem der Salpetrigsäurerest $—O—N:O$ sich in die Nitrogruppe $—N\langle^{O}_{O}$ umlagert:

$$R \cdot N:N \cdot ONO = R \cdot NO_2 + N_2.$$

Die Einführung der Nitrogruppe an Stelle der Amin- und Diazogruppe nach der ursprünglichen Sandmeyerschen Vorschrift gibt gewöhnlich nur sehr geringe Ausbeuten, ausgenommen die Bildung des Nitrobenzols aus Anilin (42 % Ausbeute). Hantzsch und Blagden haben die Methode gründlich untersucht und verbessert. Sie behandeln die Diazoniumsalzlösung mit Kuprokuprisulfit-Kalinitrit, in dem als wirksamer Bestandteil das Kupronitrit anzusehen ist [3]).

Da die Arylamine meistens aus Nitroverbindungen erzeugt werden, so wird man selten in die Lage kommen, den besprochenen Austausch auszuführen. Es gibt aber Fälle, in denen man sich mit Vorteil desselben bedient, so zur Darstellung des auf anderem Wege schwer erhältlichen *β-Nitronaphtalins.*

Ebenso empfehlen Meisenheimer und Patzig das Sandmeyersche Verfahren zur Überführung von p-Nitranilin in *p-Dinitrobenzol,* wenn es sich um schnelle Beschaffung kleinerer Mengen dieser Verbindung handelt [4]).

***Darstellung von Kupferoxydul nach Sandmeyer*** [5]). *50 g kristallisiertes Kupfervitriol (2 Mol.) und 15 g gewöhnlicher Traubenzucker werden in 100 g Wasser durch Erhitzen gelöst und zu der siedenden, eben vom Feuer genommenen Flüssigkeit eine erkaltete Lösung von 20 g Natronhydrat in 60 g Wasser auf einmal zugesetzt. Für einen Moment erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei, der aber im nächsten Augenblick infolge Überganges von blauem Kupferoxydhydrat in gelbrotes Kupferoxydul beim Umschütteln dünnflüssig wird. Sobald keine Klümpchen des ersteren mehr zu bemerken sind, wird rasch abgekühlt, um das Grobkörnigwerden des wahrscheinlich zum Teil als Hydrat vorhandenen Oxyduls zu vermeiden. Die Mischung wird dann zur Abstumpfung des unverbrauchten Natronhydrates mit Essigsäure bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion versetzt.*

**Darstellung von β-Nitronaphtalin aus β-Naphtylamin.** Eine wäßrige Lösung von 3 g β-Naphtalindiazoniumsulfat, dargestellt durch Diazotierung von β-Naphtylaminsulfat in üblicher Weise, wird bei Zimmertemperatur in ein Gemisch von 5 g Kuprokuprisulfit und ca. 20 g Kaliumnitritlösung unter gutem Umrühren eingetragen. Sobald die lebhafte Stick-

---

[1]) O. Baudisch, B. 39, 4293 (1906). [2]) T. Sandmeyer, B. 20, 1494 (1887).

[3]) Hantzsch und Blagden, B. 33, 2544 (1900). — Hier ist die Theorie der Reaktion eingehend besprochen.

[4]) J. Meisenheimer und E. Patzig, B. 39, 2528 (1906).

[5]) Sandmeyer, B. 20, 1494 (1887).

stoffentwicklung beendigt ist, wird schwach alkalisch gemacht und mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wobei das auch so nur schwierig flüchtige β-Nitronaphtalin langsam übergeht. Ausbeute 0,7 g = 25 % der Theorie an reinem Nitrokörper vom F.P. 78°.

**Überführung von p-Nitranilin in p-Dinitrobenzol.** 27,6 g p-Nitranilin in 100 ccm Salpetersäure der Dichte 1,5 unter Eiskühlung mit 75 g in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit diazotiert, werden allmählich zu einem aus 200 g Kupfersulfat nach Sandmeyers Vorschrift bereiteten Kupferoxydulgemisch hinzugegeben. Zur Beseitigung des starken Schaumes fügt man etwas Alkohol zu und destilliert nach zweitägigem Stehen mit Wasserdampf wobei das p-Dinitrobenzol langsam übergeht. Es empfiehlt sich, nach dem Abfiltrieren der Hauptmenge den im wässerigen Destillat enthaltenen, nicht unbeträchtlichen Rest mit Äther auszuziehen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 8 g reines, bei 172—173° schmelznndes Präparat.

Hantzsch und Blagden erhielten nach ihrer Methode aus p-Chloranilin 64 % der Theorie an *Chlornitrobenzol*, aus p-Bromanilin 45 % an *Bromnitrobenzol*, aus Tribromanilin 67 % *Tribromnitrobenzol*. Sie geben an, bisweilen bis 80 % der theoretischen Ausbeute erzielt zu haben [1]).

Kaufler stellte mit Hilfe von Amylnitrit aus β-Aminoanthrachinon das *β-Diazoanthrachinon* her und verwandelte dieses mit Natriumkupfernitrit in *β-Nitroanthrachinon* [2]).

## VII. Nitramine und Nitrimine.

Unter den Nitroverbindungen, deren Nitrogruppe an Stickstoff gebunden ist, unterscheidet man primäre und sekundäre Nitramine und Nitrimine. (Die sogenannten Isonitramine sind Nitrosohydroxylamine [3]) und wurden 2. Bd. S. 733 besprochen.)

$$R\cdot NH\cdot NO_2 \qquad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N\cdot NO_2 \qquad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot NO_2$$

primäres Nitramin — sekundares Nitramin — Nitrimin

Die primären Nitramine sind Säuren, und es werden für sie zur Erklärung der Salzbildung ähnliche Isomerisierungen angenommen wie für die Nitroparaffine. Doch sind die Anschauungen hierüber noch nicht ganz geklärt [4]).

### a) Entstehung.

1. Franchimont, der Entdecker der Nitramine, fand, *daß sich sowohl primäre wie sekundäre Säureamide,* wozu auch die Urethane zählen, *mit einem großen Überschusse konzentrierter Salpetersäure nitrieren lassen* [5]), daß aber

---

[1]) Hantzsch und Blagden, B. 33, 2547 (1900).

[2]) F. Kaufler, B. 37, 59 (1904). [3]) W. Traube, A. 300, 85 (1898).

[4]) Von den beiden für die Salze der Nitramine in Betracht kommenden Formeln

$$R-\overset{O}{\overbrace{N-N}}-OH \qquad\qquad R-N:\overset{\overset{O}{/\!/}}{N}-OH$$

Azoxytypus — Imidonitronsäuretypus

neigt sich Scholl, B. 37, 4433 Anm. (1904), der ersteren zu. — Vgl, Bamberger, B. 27, 2601 (1894) und Hantzsch. B. 35, 229, 258 (1902). — R. Scholl, A. 338, 1 (1904); A. 345, 363 (1905) und die hier angegebenen Literaturstellen. — Über Isomerie der Nitramine, labile und stabile Formen usw.: Hantzsch und Dollfuß, B. 35, 258 (1902).

[5]) Siehe z. B. die Darstellung von Äthylendinitramin aus Äthylendialkylurethanen: Franchimont und Klobbie, Rec. 7, 260; Franchimont, Rec. 7, 344 (1888). — Darstellung von Trimethylen- und Pentamethylen-dinitramin, von Monomethyl- und Monäthyl-nitramin: Franchimont, Rec. 7, 343 (1888). — Propylnitramin: S. Thomas, Rec. 9, 68, C. C. 1890, II. 136. — Äthylpropylnitramin, Isopropylmethylnitramin, Isoäthylmethylnitramin, Isodiäthylnitramin: Franchimont und Umbgrove, Rec. 17, 270; C. C. 1898, II, 968. — Rec. 17, 287; C. C. 1898, II, 969. — Von anderen Arbeiten Franchimonts und seiner Schüler vergleiche man noch Franchimont, Rec. 2, 94, 121, 329 (1883); 3. 216, 417, 427 (1884);

die entstehenden Nitramine der primären Amide sich immer völlig zersetzen. Wendet man aber statt der wasserfreien Salpetersäure die berechnete Menge Salpeterschwefelsäure an, so kann man nach Thiele und Lachman die primären Nitramine speziell der Kohlensäure äußerst leicht erhalten [1]).

Nitrobiuret läßt sich mit wasserfreier Salpetersäure allein ebenfalls in *Dinitrobiuret* überführen (vgl. S. 1142), während man zur Nitrierung von Biuret Salpeterschwefelsäure benötigt (vgl. S. 1145).

Die Überführung eines Urethans in ein Nitramin, z. B. des Äthylendiäthylurethans (aus Äthylendiamin und Chlorkohlensäureester) in Äthylendinitramin veranschaulicht folgende Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-NH\cdot COOR \\ | \\ CH_2-NH\cdot COOR \end{matrix} + 2\,NO_3H = 2\,H_2O + \begin{matrix} CH_2-N(NO)COOR \\ | \\ CH_2-N(NO)COOR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-NH\cdot NO \\ | \\ CH_2-NH\cdot NO \end{matrix}$$

Die Verseifung der Nitrourethane wird mit Ammoniak ausgeführt. Das entstehende Ammoniaksalz gibt beim Kochen mit Alkohol Ammoniak ab und die freien Nitramine bleiben zurück.

**Darstellung von Nitro-urethan** $O_2N\cdot NH\cdot COOC_2H_5$ [2]). 500 ccm gekühlte, konzentrierte reine Schwefelsäure (Spuren salpetriger Säure drücken die Ausbeute stark herab) werden mit einem Wittschen Zentrifugalrührer [3]) (zur Erzielung der unten angegebenen Ausbeute ist dieser Rührer unbedingt nötig) in Bewegung erhalten und 100 g gepulvertes Urethan eingetragen. Nachdem sich alles gelöst und die Temperatur unter 0° gesunken ist, läßt man 110 g Äthylnitrat auf einmal zufließen. Die Kühlung muß so reguliert werden, daß die Temperatur innerhalb 10 Minuten unter —5° fällt und während der ganzen Operation darunter erhalten wird; je tiefer die Temperatur, desto besser. 45 Minuten nach Eintragen des Äthylnitrats gießt man die Säure unter gutem Umrühren auf $1^1/_2$—2 kg Eis und schüttelt viermal mit je einem halben Liter Äther aus. Die getrocknete ätherische Lösung wird auf 3—4 l verdünnt und durch einen trockenen Ammoniakstrom das Nitrourethan als Ammoniaksalz ausgefällt, welches abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet wird. Ausbeute 90—100 g. Die ätherische Mutterlauge enthält noch 10—15 g Urethan, ein weiteres Quantum läßt sich der sauren wässerigen Lauge durch anhaltendes Ausäthern entziehen.

Um aus dem Ammoniaksalz das freie Nitrourethan zu erhalten, übergießt man es am besten direkt im Scheidetrichter mit etwas Wasser und einem geringen Überschuß verdünnter Schwefelsäure und äthert einige Male aus. Die Ätherlösung wird mit Chlorkalzium getrocknet und auf dem Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu einem festen Kuchen von Nitrourethan. Um es in einer viel schöneren Form zu erhalten, löst man es in wenig Äther und gießt in einem dünnen Strahl unter gutem Umrühren in 300—400 ccm Ligroïn. Sofort scheidet sich der größte Teil des Nitrourethans in glänzenden Blättern aus. Es wird mit Ligroïn gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Mutterlauge destilliert man größtenteils ab und gewinnt so den Rest. Schmp. 54°.

**Darstellung von nitrokarbaminsaurem Kalium** $O_2N\cdot N(K)\cdot COOK$ [4]). 25 g Nitrourethanammonium werden in 100 ccm Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt. Man gießt nun 750 ccm einer auf 0° abgekühlten methylalkoholischen Kalilauge (250 g Kali in einem Liter Flüssigkeit) unter gutem Umrühren hinzu; die Temperatur steigt dabei auf 7°. Das Gemisch wird in Eis (nicht in Kältemischung) gestellt und ruhig sich selbst überlassen. Nach und

---

4, 195 (1885). — Franchimont und Klobbie, Rec. 5, 274 (1886). — Franchimont, Rec. 6, 140, 213, 234 (1787); 7, 236, 258 (1888); 10, 231 (1891); 13, 308 (1894); B. 28, R. 234 (1895). — van Erp, Rec. 14, 1, 48, 327 (1895); B. 29, 474 (1896). — Franchimont und van Erp, Rec. 14, 235, 317 (1895); 15, 165 (1896). — Vgl. auch van Romburgh, Rec. 3, 9 (1884); Rec. 6, 251, 365 (1887); Rec. 7, 1 (1888); Rec. 8, 215, 273 (1889). — Das Methylamid der Benzoësäure wird nach van Romburgh, Rec. 4, 389 (1885). durch wasserfreie Salpetersäure nur im Kern nitriert.

[1]) J. Thiele und A. Lachman. A. 288, 1 (1895).

[2]) J. Thiele und A. Lachman. A. 288, 287 (1895).

[3]) O. N. Witt, B. 26, 1696 (1893).

[4]) J. Thiele und A. Lachman, A. 288, 295 (1895).

nach füllt sich die Flüssigkeit mit schönen weißen Nadeln. Zeigt sich infolge einer lokalen Erwärmung eine irgendwie lebhafte Gasentwicklung, so rührt man das Gemisch gut durch. Nach Verlauf von etwa einer Stunde wird rasch abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und sofort in den Exsikkator gebracht. Man erhält 20—25 g. Theorie 32 g.

**Darstellung von Nitramid** $NH_2 \cdot NO_2$[1]. 25 g nitrokarbaminsaures Kalium werden in kleinen Portionen in ein Gemisch von 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Eis eingetragen. Die Lösung wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und 30—40mal mit kleinen Mengen Äther ausgezogen, bis eine Probe nach dem verdünnten keine Gasentwicklung mit einem Tropfen Ammoniak gibt; jedoch lohnt es sich nicht, mehr als 40mal auszuäthern. Die Ätherlösung, welche etwa $1-1^1/_2$ l beträgt, wird ohne vorhergehendes Trocknen in einem Kolben, der vorteilhaft in Wasser von Zimmertemperatur steht, durch einen trockenen Luftstrom verdunstet. Der trockene Rückstand wird in wenig absolutem Äther aufgenommen und durch Zusatz von Ligroïn in schönen weißen Blättern gefällt. Man wäscht mit sehr leicht flüchtigem Ligroïn und trocknet an der Luft auf Tonplatten. In der Mutterlauge sind keine nennenswerten Mengen vorhanden. Ausbeute 6—7,5 g, Theorie 8,5 g.

**Darstellung von p-Nitrobenzylnitrourethan und p-Nitrobenzylnitramin**[2]. 5 g Benzylurethan (aus Benzylamin und Chlorkohlensäureester) werden im Kältegemisch allmählich mit 12 g absoluter Salpetersäure, die gelbe Lösung mit Eiswasser versetzt und nach dem Zusatze von Soda ausgeäthert. Die ätherische Lösung liefert mit Ammoniak das Ammonsalz und dieses mit Säuren das freie p-Nitrobenzylnitramin.

2. In einigen Fällen gelingt auch *die Darstellung der Nitramine* aus Aminen *mit Hilfe wasserfreier Salpetersäure,* so in der Anthrachinonreihe[3] mit Salpetersäure der Dichte 1,50—1,52. Gleichzeitig findet eine Kernnitrierung statt. Die Ansicht Scholls[4], man werde auch einfachere Arylamine mittels konzentrierter Salpetersäure — unter gleichzeitiger Kernnitrierung — in Nitramine verwandeln können, hat sich ebenfalls als zutreffend erwiesen, denn Witt[5] konnte auf diese Weise *Trinitrophenylnitramin* und *Dichlor-p-nitrophenylnitramin* gewinnen.

3. Bei anderen primären Arylaminen versagt diese Methode[6]. Man ist auf andere Verfahren, so mit Stickstoffpentoxyd[7] oder Nitrylchlorid[8] oder auf die Behandlung der Arylaminnitrate mit Essigsäureanhydrid angewiesen[9]. Die letztgenannte Methode ist besonders geeignet zur Darstellung solcher Nitramine, die gegen überschüssige Mineralsäure empfindlich sind, und bildet eine Ergänzung zur Thieleschen Methode:

$$Ar \cdot NH_2;\ NO_3H - H_2O = Ar \cdot NH \cdot NO_2.$$

4. Sekundäre oder tertiäre Arylamine vom Typus des Methyl- und Äthyl- bez. Diäthyl-anilins lassen sich — die tertiären unter Eliminierung eines Alkyls — bei energischer Einwirkung rauchender Salpetersäure in Monoalkylnitramine verwandeln. Dabei werden indessen zugleich Kernwasserstoffatome durch Nitroreste ersetzt[10]:

---

[1] J. Thiele und A. Lachman, A. 288, 297 (1895). — Über ein zweites Verfahren zur Darstellung des Nitramids und über eine dritte — anorganische — Darstellung desselben siehe J. Thiele und A. Lachman, A. 288, 297, 298 (1895) sowie J. Thiele und A. Lachman, A. 288, 301 (1895). [2] A. Hantzsch, C. C. 1898, I, 672.

[3] R. Scholl, B. 37, 4427 (1904). — Vgl. D.R.P. 146848 und D.R.P. 148109 der Badischen. [4] R. Scholl, B. 37, 4430 (1904).

[5] O. N. Witt und E. Witte, B. 41, 3090 (1908). — O. N. Witt, B. 42, 2960 (1909).

[6] E. Bamberger, B. 27. 671 (1894).

[7] E. Bamberger, B. 27, 584, 668 (1894); 28, 399 (1895).

[8] Bamberger, B. 27, 668 (1894).

[9] Bamberger, B. 28, 400 (1895). — Bamberger und Hoff, A. 311, 99 (1900).

[10] K. Mertens, B. 10, 995 (1877). — P. van Romburgh, Rec 2, 31, 35, 103 (1883) Rec. 3, 392 (1884); Rec. 5, 240 (1886).

$$C_6N_5 \cdot NH \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix} \longleftarrow C_6H_5 \cdot N \cdot (CH_3)_2.$$

**5.** Auch bei der Nitrierung der Eisessiglösung von Arylaminen erhält man unter Umständen Nitramine, so aus Dimethyl-p-toluidin das *Dinitrotolyl-methylnitramin.*

**6.** Gelegentlich erweist sich auch die Umsetzung von Chlorylalkylaminen mit Silbernitrit geeignet zur Darstellung eines Nitramins[1]):

$$R \cdot NH \cdot Cl + NO_2Ag = R \cdot NH \cdot NO_2 + AgCl.$$

**7.** Unter Umständen läßt sich ein Nitrosamin in ein Nitramin verwandeln, wenn man es mit starker Salpetersäure der Dichte 1,48 kocht. So geht das Dinitro-p-tolylmethylnitrosamin in das entsprechende Nitramin über[2]).

**8.** Über Darstellung von Nitraminen mit wasserfreier Salpetersäure vgl. S. 1142, mit Nitriersäure S. 1145, mit Benzoylnitrat S. 1150, mit Salpetersäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid S. 1151, mit Stickstoffpentoxyd S. 1159, mit Äthylnitrat ebenda.

### b) Nachweis.

**1.** *Nitraminreaktion von Thiele und Lachman*[3]). Nitramine werden bei gelindem Erwärmen oder auch schon bei Zimmertemperatur von konzentrierter Schwefelsäure gespalten unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydul. Daneben entsteht aber immer auch Salpetersäure, die durch die Eisenvitriolreaktion äußerst deutlich nachweisbar ist. Diese Bildung von Salpetersäure ist charakteristisch für alle Verbindungen welche die $N \cdot NO_2$-Gruppe enthalten. Da Nitroverbindungen, deren Nitrogruppe an Kohlenstoff gebunden ist, beim Erwärmen mit Schwefelsäure nur äußerst selten Salpetersäure geben, ist diese mit wenigen Zentigrammen ausführbare Reaktion zur Erkennung der Nitramine geeignet.

**2.** *Liebermannsche Nitrosaminreaktion* (S. 719) *bei Nitraminen und Nitriminen.* Die an Stickstoff gebundene Nitrogruppe gibt in manchen Fällen die Liebermannsche Nitrosaminreaktion, so z. B. das Phenylnitramin[4]) und das Dinitroparakresylnitramin[5]). Da einige Nitramine wie das letztgenannte beim Erwärmen Stickoxyde abgeben, so erscheint der Eintritt der Reaktion verständlich. Bei anderen Arylnitraminen ist sie indessen unsicher[6]).

Während die Nitrosamine bei der Liebermannschen Reaktion rein königsblaue Färbung geben, liefern die Nitramine unreinere blaugraue, grünblaue, grüne oder violettblaue Nüancen[7]).

**3.** Ein Umstand von beträchtlicher Wichtigkeit ist die von Bamberger festgestellte Tatsache, daß sich Phenylnitramin und sämtliche daraufhin bis jetzt untersuchten aromatischen Nitramine, $Ar \cdot NH \cdot NO_2$, diazotieren lassen, ebenso auch der O-Methylester des Phenylnitramins und der erheblich langsamer reagierende O-p-Nitrophenylnitraminester[8]).

---

[1]) Berg, A. chim. phys. [7] 3, 358 (1894). [2]) P. van Romburgh, B. 29, 1016 (1896).
[3]) J. Thiele und A. Lachman, A. 288, 269 (1895).
[4]) Bamberger und Landsteiner, B. 26, 490 (1893).
[5]) L. Gattermann, B. 18, 1487 (1885).
[6]) P. van Romburgh, B. 29, 1015, Fußnote 3 (1896). — J. Pinnow, B. 30, 833 (1897).
[7]) J. Pinnow, B. 30, 833; C. C. 1897, I, 1025.
[8]) E. Bamberger, B. 30, 1249 (1897).

4. *Farbenreaktion der aliphatischen Nitramine nach Franchimont*[1]. Alle aliphatischen Nitramine geben in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylamin, Anilin, Dimethylanilin, m-Phenylendiamin usw. zusammengebracht, Farbstoffe, und zwar mit Anilin gelbe, mit α-Naphtylamin und Phenylendiamin rote. mit Dimetylanilin grüne.

5. *Optische Untersuchungen der Nitramine* sind von Brühl ausgeführt[2].

6. Über die *Einwirkung von Diazomethan auf Nitramine* vergleiche man die Originalliteratur[3].

## B. Reaktionen der Nitroverbindungen. Qualitative Bestimmung der Nitrogruppe.

### I. Unterschiede der Nitroverbindungen. Isomerisierung und Salzbildung. Anlagerung von Alkoholaten. Farbreaktionen.

1. *Die primären und sekundären Nitroparaffine der allgemeinen Formeln*

$$R \cdot CH_2 \cdot NO_2 \quad \text{und} \quad {R \atop R_1}\!\!>\!CH \cdot NO_2$$

*unterscheiden sich wesentlich von den tertiären der Formel*

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R_1 - C - NO_2 \\ R_2 \diagup \end{matrix}$$

*durch ihre Fähigkeit, Salze zu bilden.* V. Meyers Annahme, diese Salzbildung der 1872 von ihm entdeckten Nitroparaffine beruhe auf der Reaktivierung des an dem nitrierten Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoffs und seiner Austauschbarkeit gegenüber Metallen ist durch die Untersuchungen von Michaël[4], Nef[5], Holleman[6], Hantzsch und seinen Schülern[7] sowie von Konowalow[8] dahin erweitert und umgestaltet worden, daß man annimmt, die Bildung der Salze vollziehe sich unter Desmotropisierung der indifferenten wahren Nitroverbindungen in saure Isonitrokörper (nach Bamberger „Nitronsäuren", nach Hantzsch „aci"-Nitroverbindungen genannt)[9]. Den Anstoß

[1]) Franchimont, Rec. 16, 227; C. C. 1897, II, 477.

[2]) J. W. Brühl, Ph. Ch. 26, 47; C. C. 1898 II, 169. — Bestimmung der Affinitätsgrößen und Dissoziationswärmen der Nitramine siehe bei E. Baur, Ph. Ch. 23, 409—416 (1897). — A. Hantzsch, B. 35, 265 (1902). — Vgl. a. Bamberger, B. 26, 471 (1893).

[3]) v. Pechmann und Degener, B. 30, 646 (1897); C. C. 1897, I, 908. — J. L. Heinke, B. 31, 1395 (1898); C. C. 1898, II, 196.

[4]) A. Michael, J. pr. Ch. [2] 37, 507 (1888); B. 29, 1796 und 1797 (Fußnote) (1896).

[5]) J. U. Nef, A. 270, 331 (1892); 280, 263, 290 (1894); B. 29, 1218 (1896).

[6]) A. F. Holleman, Rec. 14, 129 (1895); 15, 362 (1896); 16, 162 (1897); B. 33, 2913 (1900).

[7]) Hantzsch und O. W. Schultze, B. 29, 699, 2251 (1896). — Hantzsch, B. 32, 575 (1899). — Hantzsch und A. Veit, B. 32, 607 (1899). — Hantzsch und Rinckenberger, B. 32, 628 (1899).

[8]) M. Konowalow, B. 29, 699, 2251 (1896).

[9]) Man vergleiche Hantzsch und Kissel, B. 32, 3137 (1899), auch Lobry de Bruyn, Rec. 14, 89 und 151 (1895), C. L. Jackson, Am. 20, 444 (1898), V. Meyer, B. 27, 3154 (1894).

zu dieser Desmotropisierung gibt vielleicht eine Anlagerung der Base in folgender Art:

$$R \cdot CH_2 \cdot N\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} + NaOH = R \cdot CH_2\,N\begin{matrix} \nearrow O \\ -OH \\ \searrow ONa \end{matrix} = R \cdot CH = N\begin{matrix} \nearrow O \\ -ONa \end{matrix} + H_2O$$

Säuert man die so gewonnenen Isonitroparaffinsalze vorsichtig mit einem Äquivalent[1]) Säure an, so erhält man in der That von den wahren Nitrokohlenwasserstoffen verschiedene, labile und daher sehr reaktive Isomere, die sich besonders bei höherer Temperatur rasch wieder in Nitroverbindungen umwandeln. Das Phenylisonitromethan, $C_6H_5CH:NOOH$, kann man sogar in festem Zustande isolieren. Diese Iso- oder aci-Nitroverbindungen sind es, die eine Reihe von charakteristischen Reaktionen geben. welche man früher den wahren Nitroverbindungen zuschrieb. So reagieren sie mit Brom, salpetriger Säure, Diazoniumhydraten, Phosphorhaloiden und Phenylisocyanat[2]), die wahren Nitroverbindungen nicht[3]).

Das Salzbildungsvermögen der Nitroverbindungen gegenüber wässerigen Alkalien ist sehr verschieden und nimmt besonders mit steigendem Molekulargewicht ab. Schon das Nitrobutan löst sich erst bei längerem Schütteln in wässerigem Kali auf. Die Salze der höheren aci-Nitroverbindungen bereitet man daher am besten mit alkoholischem Alkali, und zwar besser mit Natron als mit Kali, da letzteres oft zerstörend wirkt. Die — in Wasser löslichen — Natronsalze der Isonitroverbindungen fallen in alkoholischer Flüssigkeit leicht als weiße Niederschläge aus und sind sehr geeignet zur Reindarstellung der Nitroverbindungen[4]).

Primäre, nicht aber sekundäre Nitroparaffine reagieren, wenn auch langsam, mit alkoholischem Ammoniak unter Bildung von Ammonsalzen. Solche Ammonsalze entstehen auch durch Umsetzung der Natronsalze der Isonitroparaffine mit Salmiak[5]).

Es muß hervorgehoben werden, daß unter Umständen auch tertiäre Nitroverbindungen unter Addition von Natronhydrat oder Natriumäthylat in salzartige Verbindungen übergehen können[6]). Besonders ist dies bei aromatischen Nitrokörpern nachgewiesen, z. B. beim Trinitrobenzol. Hier verläuft aber die Addition, wie Meisenheimer[7]) gezeigt hat, nach folgendem Schema:

$$\underset{O:N:O}{\overset{H}{C_6H_2}}(NO_2)_2 \ (\text{1,3,5-Trinitrobenzol: } O_2N,\ NO_2,\ H,\ H,\ H) + CH_3OK = \ \overset{H\ \ OCH_3}{C}\ (O_2N,\ NO_2,\ H,\ H) = N(:O)-OK$$

---

[1]) Hantzsch und Veit, B. 32, 613 (1899).

[2]) A. Hantzsch und H. Kissel, B. 32, 3145 (1899).

[3]) Man vergleiche auch J. W. Brühl, Z. phys. 25, 629 (1898), ferner A. Lucas, B. 32, 600 (1899); B. Flürscheim, J. pr. Ch. [2] 66, 16, 328 (1902).

[4]) Vgl. Demuth und V. Meyer, A. 256, 28 (1889). — Askenasy und V. Meyer, B. 25, 1701 (1892). — Keppler und V. Meyer, B. 25, 1709 (1892). — V. Meyer, B. 28, 202 (1895). — A. F. Holleman, Rec. trav. 13, 405; B. 28, R. 23 (1895). — Hantzsch und Veit, B. 32, 617 (1899). [5]) M. Konowalow, Ж 32, 73; C. C. 1900, I, 1092.

[6]) Man vergleiche C. L. Jackson, Am. 20, 444 (1898) und besonders Hantzsch und Kissel, B. 32, 3137 (1899). [7]) J. Meisenheimer, A. 323, 219 (1902).

Wieder anders verhält sich nach demselben Forscher das Trinitroäthan gegenüber Kalium-methylat und -äthylat[1]). Unter Abspaltung einer Nitrogruppe lagert sich eine Molekel Kaliumalkoholat an:

$$CH_3 \cdot C(NO_2)_3 + 2\,KOC_2H_5 = \underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH_2} \cdot C{\begin{smallmatrix} NO_2 \\ \\ N{\begin{smallmatrix} O \\ OK \end{smallmatrix}} \end{smallmatrix}} + NO_2K + C_2H_5OH$$

Auf interessante Untersuchungen über die Einwirkung von Natriummethylat auf Nitrostilben, 4-Methoxy-7-nitrostilben, 3-Nitroanethol, 1-Nitronaphtalin und 9-Nitrophenanthren, die von Meisenheimer ausgeführt sind, kann hier nur hingewiesen werden[2]). Phenylnitroäthylen addiert Alkoholat bereits in der Kälte momentan entsprechend dem Schema[3]):

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot N{\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}} + CH_3ONa = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3)CH : N{\begin{smallmatrix} O \\ ONa \end{smallmatrix}}$$

Schließlich ist noch die Eigenschaft ungesättigter Nitroverbindungen zu erwähnen, ebenfalls unter Addition in salzartige Verbindungen überzugehen; so addiert z. B. Phenylnitroäthylen Cyankalium[4]), löst sich im übrigen in Alkalien, wie zu erwarten, auf.

Auch andere Anlagerungserscheinungen werden durch die Nitrogruppe veranlaßt. So lagert im Gegensatz zum Zimmtsäureester der $\alpha$-Nitro- p- und m-Nitrozimmtsäureester glatt Alkohol an[5]):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2)COOR + C_2H_5OH = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH(NO_2)COOR$$

Nitrophenyl-$\beta$-äthoxynitropropionsäureester

Über Addition von Alkohol an Nitroderivate des Styrols siehe B. Flürscheim[6]).

2. *Sind die Nitroparaffine einmal zu Isonitroverbindungen isomerisiert, so geben sie ebenso wie ihre Natriumsalze mit den verschiedensten Metallsalzen z. B. mit Eisenchlorid, charakteristische Salze.* Darauf beruht die **Reaktion von Konowalow**[7]) **zur Erkennung primärer und sekundärer Nitroparaffine.**

**Reaktion von Konowalow.** Die zu untersuchende Substanz wird mit konzentrierter Kalilauge oder Natriumalkoholat behandelt, das entstandene Salz mit wenig Wasser extrahiert, die wäßrige Lösung mit etwas Äther (resp. Benzol usw.) überschichtet und dann tropfenweise Eisenchloridlösung zugegeben. Bei Anwesenheit primärer oder sekundärer Nitroverbindung färbt sich der Äther rot bis rotbraun. Ein großer Überschuß von Alkali und von Eisenchlorid ist zu vermeiden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist sehr bedeutend. Je höher das Molekulargewicht der Nitroverbindung, desto weniger löst sich im allgemeinen ihr Eisenoxydsalz in Wasser und desto mehr in Äther und organischen Lösungsmitteln, die demgemäß um so stärkere Färbung annehmen.

---

[1]) J. Meisenheimer, B. 36, 434 (1903). — J. Meisenheimer und M. Schwarz, B. 39, 2543 (1906). — Man vergleiche Hantzsch und Rinckenberger, B. 32, 630 (1899).

[2]) Meisenheimer, A. 355, 249 (1907).

[3]) Meisenheimer und Heim, B. 38, 466 (1905). — Über Phenylintroäthylen und sein Verhalten vergleiche man noch Priebs, A. 225, 343 (1884) sowie Thiele und Haeckel, A. 325, 1 (1902), auch H. Wieland, B. 37, 1148 (1904). — Vgl. ferner die Einwirkung von Natriumäthylat auf Nitrocumaron bei Stoermer und Kahlert, B. 35, 1640 (1902), auf Nitroanthracen bei Meisenheimer, A. 323, 205 (1902), auf 2-Nitronaphtalin bei Meisenheimer und Kl. Witte, B. 36, 4164 (1903).

[4]) Holleman, Rec. 23, 283 (1904).

[5]) Friedlaender und Mähly, A. 229, 210 (1883). — B. 18, R. 553 (1885). — Friedlaender und Lazarus, A. 229, 233 (1885). — B. 18, R. 554 (1885).

[6]) B. Flürscheim, J. pr. Ch. 66, 16 (1892).

[7]) M. Konowalow, B. 28, 1851 (1895). — Man vergleiche u. a. Hantzsch und Kissel, B. 32, 3146 (1899).

***Gabrielsche Reaktion auf Nitroverbindungen*** [1]. Man erhitzt die Nitroverbindung mit Phenol und Schwefelsäure und gibt darnach Wasser hinzu. Es treten charakteristische Färbungen auf, so mit Phenylnitromethan schmutzig-rote, grün schillernde, mit o-Tolylnitromethan intensive Purpurfärbung, mit m-Tolylnitromethan prächtig blaue, mit $\beta$-Naphtylnitromethan rote mit überschüssiger Natronlauge dunkelblau werdende Färbung.

***Farbenreaktion aromatischer Nitroverbindungen nach Béla v. Bittó.*** Aromatische Nitroverbindungen, vornehmlich m-Dinitrobenzol, auch $\alpha$- und $\beta$-Dinitronaphtalin, m-Dinitrotoluol u. a. geben mit einer Reihe von aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen bei Zusatz von Alkali rote, violettrote oder bräunlichrote Färbungen [2].

**Reaktion von Hantzsch und Schultze auf Isonitroverbindungen** s. S. 1177. Die dabei entstehenden Verbindungen lösen sich in wäßerigem Alkali mit roter Farbe, geben auch mit konzentrierter Schwefelsäure rote oder rotviolette Färbung.

## II. Einwirkung von Alkali in der Wärme.

Durch Einwirkung warmer Kalilauge kann man vom Nitromethan zum *nitroessigsauren Kalium* und schließlich nach W. Steinkopf zur freien *Nitroessigsäure* gelangen [3]. Als Zwischenprodukt entsteht die Methazonsäure. Der Übergang von Nitromethan in Methazonsäure und von dieser zur Nitroessigsäure ist unten wiedergegeben.

**Darstellung von nitroessigsaurem Kalium und Nitroessigsäure aus Nitromethan.** 50 g Nitromethan werden im Laufe von etwa zehn Minuten in 250 ccm Kalilauge (1 : 1) in der Weise zutropfen gelassen, daß die Temperatur zwischen 45—50°, gegen Schluß für einige Minuten 55° beträgt. Nach Beendigung der Reaktion wird zehn Minuten zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Es kristallisiert nitroessigsaures Kalium aus, das abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus starkem Kali, eventuell unter Zugabe von Alkohol, umkristallisiert wird. Das reine Salz wird möglichst fein verteilt in trocknem Äther suspendiert und trockner Chlorwasserstoff — eventuell unter Kühlung mit Wasser — bis zur Sättigung eingeleitet, vom Niederschlage abfiltriert und der Äther des Filtrats durch Destillation oder Abdampfen im Vakuum entfernt, der abfiltrierte Rückstand in gleicher Weise noch so oft behandelt, als der Äther beim Verdunsten noch Nitroessigsäure gibt. Die Nitroessigsäure kristallisiert aus Chloroform in Form prachtvoller langer Nadeln.

Auch zur Darstellung der interessanten *Methazonsäure*, deren Konstitution als die eines aci-Nitroacetaldoxims erst kürzlich von W. Meister aufgeklärt wurde, bildet Nitromethan das Ausgangsmaterial [4]. Von den zwei Möglichkeiten, die Meister für die Entstehung der Methazonsäure aus Nitromethan zuläßt, sei nur die einfachere hier wiedergegeben:

$$\underset{\text{Nitromethannatrium}}{CH_2:NOONa} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Knallnatrium}}{C:NONa}$$

$$CH_2:NOONa + C:NONa = \begin{array}{l} CH:NONa \\ | \\ CH:NOONa \end{array} \xrightarrow{\text{Säure}} \underset{\text{Methazonsäure}}{\begin{array}{l} CH:NOH \\ | \\ CH:NOOH \end{array}}$$

---

[1] S. Gabriel, B. 18, 1254 (1885). — W. Wislicenus und Wren, B. 38, 503, 505, 507, 510 (1905).

[2] Béla v. Bittó, A. 269, 377 (1892).

[3] W. Steinkopf, B. 42, 2029, 3928 (1909).

[4] Literatur über Methazonsäure: Friese, B. 9, 394 (1876). — Lecco, B. 9, 705 (1876). — Kimich, B. 10, 140 (1877). — Dunstan und Dymond, J. Chem. Soc. 59, 410 (1891). — O. W. Schultze, B. 29, 2288 (1896). — Dunstan und Goulding, J. Chem. Soc. Trans. 1900, 1262. — Scholl, B. 34, 862 (1901). — W. Meister, Diss. (Zürich 1906); B. 40, 3435 (1907). (Hier Aufklärung der Konstitution und Geschichtliches.) — Steinkopf und Bohrmann, B. 41, 1048 (1908). — Steinkopf und Kirchhoff, B. 42, 203 (1909).

Danach würde eine Molekel Nitromethan-natrium unter Wasserabspaltung in Knallnatrium übergehen, eine zweite Molekel mit diesem sich zum Dinatriumsalz der Methazonsäure vereinigen, welcher auch in freiem Zustand die Formel eines aci-Nitrokörpers (s. S. 1172) zukommen soll.

**Darstellung von Methazonsäure.** Zu einer auf 45—50° erwärmten Lösung von 20 g Ätznatron in 40 ccm Wasser läßt man 20 g Nitromethan im Laufe von etwa 15 Minuten zutropfen und sorgt durch Kühlung mit Eiswasser dafür, daß die Lösung die Temperatur von 50° nicht übersteigt. Nur gegen Schluß erhöht man die Temperatur für einige Minuten auf 55°. Nach Zugabe des Nitromethans läßt man zur Vervollständigung der Reaktion so lange stehen, bis die Lösung sich von selbst abzukühlen beginnt, kühlt dann in einer Kältemischung auf etwa 10° ab (es schadet nichts, wenn sich dabei Natriummethazonat abscheidet) und neutralisiert nun mit 45 ccm Salzsäure (D = 1,170), indem man die Temperatur durch weitere Kühlung mit Kältemischung stets unter 10° hält. Die abgeschiedene Methazonsäure wird scharf abgesaugt und auf Ton im Exsikkator getrocknet; sie besteht aus fast rein weißen Kristallnädelchen. Ausbeute 13—15 g. Von kleinen Mengen mitgerissenen Kochsalzes kann man sie leicht durch Lösen in wenig absolutem Äther, eventuell Trocknen mit Chlorkalzium und Eindunsten befreien.

Die Methazonsäure geht unter der Einwirkung warmer Natronlauge in *Nitroessigsäure* über. Nach W. Meister[1]) bildet sich dabei zunächst unter Wasserabspaltung ein Zyannitromethannatrium:

$$\underset{\text{Methazonsäure}}{\begin{array}{l}CH:NOH\\ |\\ CH:NOOH\end{array}} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{Zyannitromethannatrium.}}{\begin{array}{l}CN\\ |\\ CH:NOONa\end{array}} + 2\,H_2O$$

Das Zyannitromethannatrium erleidet dann eine Nitrilverseifung und das entstehende Produkt bildet mit Säure Nitroessigsäure:

$$CN - CH:NOONa \longrightarrow (COONa)\,CH:NOONa \xrightarrow{\text{Säure}} \underset{\text{Nitroessigsäure}}{NO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

Steinkopf und Bohrmann[2]) haben gezeigt, daß sich aus Methazonsäure das *Nitroacetonitril* darstellen läßt:

$$\underset{\text{Methazonsäure}}{\begin{array}{l}CH:NOH\\ |\\ CH:NOOH\end{array}} \xrightarrow{SO_2Cl_2} \begin{array}{l}CN\\ |\\ CH:NOOH\end{array} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Nitroacetonitril.}}{\begin{array}{l}CN\\ |\\ CH_2 - NO_2\end{array}}$$

**Darstellung von Nitroacetonitril aus Methazonsäure.** 15 g Methazonsäure werden in etwa 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst und dazu, indem die ätherische Lösung durch Wasser gekühlt wird, 17,5 g Thionylchlorid gegeben. Der mit dem Reaktionskolben verbundene Rückflußkühler wird mit einem Chlorkalziumrohr abgeschlossen. Tritt nicht von selbst Reaktion ein, so wird mit einem Wasserbade langsam angeheizt. Bald beginnt eine lebhafte Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. In dem Maße, wie diese abnimmt, erwärmt man stärker, bis man schließlich die Temperatur des Wasserbades so lange auf 55° hält, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Man fügt nach dem Erkalten noch etwas trocknen Äther zu und filtriert von einer geringen Trübung ab. Die Ätherlösung wird mit Wasser durchgeschüttelt, dann mit Chlorkalzium getrocknet und mit Tierkohle entfärbt. Sodann wird unter Kühlung so lange trocknes Ammoniak eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält ein gelb bis bräunlich gefärbtes Produkt, das durch etwas Chlorammonium verunreinigt ist. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Äther, Trocknen der Ätherlösung, Entfärben mit Tierkohle und Ausfällen mit Ammoniak wird es einer ersten und durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol einer zweiten Reinigung unterworfen. Die resultierenden, ungemein leichten und feinen Kristalle werden in Wasser gelöst, die konzentrierte wäßrige Lösung des Nitroacetonitril-Ammo-

---

[1]) W. Meister, B. 40, 3438 (1907).

[2]) W. Steinkopf u. Bohrmann, B. 41, 1048, 1049 (1908). — Steinkopf, B. 42, 617 (1909).

niumsalzes mit etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge nicht zu verdünnter Schwefelsäure versetzt, mehrmals ausgeäthert, der Äther mit Chlorkalzium getrocknet und im Schwimmexsikkator (die Schale mit der Lösung auf konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum schwimmend) abgedunstet. Das Nitroacetonitril hinterbleibt als gelbliches, leicht bewegliches Öl von ganz schwachem, merkwürdigem Geruche.

### III. Einwirkung von Mineralsäuren.

Mineralsäuren wirken in verschiedener Weise auf auf Nitroparaffine ein.

**1.** Versetzt man eine wässerige Natriumnitromethanlösung mit überschüssiger verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so erhält man keine Spur Nitromethan zurück. Vielmehr bildet sich Stickoxydul, Formaldehyd, salpetrige Säure, Kohlendioxyd und Hydroxylamin [1]). Ebenso gibt eine wässerige Natriumnitroäthanlösung mit kalter verdünnter Schwefelsäure unter Grünfärbung und bedeutender Erwärmung kein Nitroäthan [2]), vielmehr unter Spaltung Stickoxydul und Acetaldehyd:

$$2\,CH_3CH:N(ONa):O + SO_4H_2 = 2\,CH_3CHO + N_2O + H_2O + SO_4Na_2$$

Hantzsch hat gezeigt, daß nur ein Überschuß von Säure diese Spaltung verursacht und man, wenn man diesen vermeidet (siehe oben S. 1173) die Isonitroverbindungen meist glatt in Freiheit setzen und in die zugehörigen Nitroverbindungen zurückisomerisieren kann [3]).

Eigentümlich für die Isonitroverbindungen bz. deren Salze ist eine merkwürdige von Hantzsch gefundene Farbenreaktion [4]). In ätherischer Lösung oder Suspension mit trocknem Chlorwasserstoff digeriert (oder auch mit Acetylchlorid) geben sie eine himmelblaue, namentlich beim Erwärmen deutlich hervortretende Färbung.

**2.** Konzentrierte und rauchende Schwefelsäure führt Nitroäthan in Essigäure und Hydroxylamin über [5]), während mit Nitromethan an Stelle der zu erwartenden Ameisensäure Kohlenoxyd und Wasser auftreten [6]). Andere Nitroverbindungen reagieren mit konzentrierter Schwefelsäure in wenig glatter Weise. Mit Nitroheptan bildet sich neben *Heptansäure* eine *Nitroheplylsulfosäure* [7]). Sekundäre Nitroverbindungen verharzen bei ähnlicher Behandlung.

**Darstellung von Nitroacetamid aus Nitroacetonitril** [8]**).** 5 g Nitroacetonitril und 2,3 g absoluter Methylalkohol werden in 10 ccm trocknem Äther gelöst. Diese Lösung wird unter guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung im Laufe von etwa 15 Minuten mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und dann in der Kältemischung stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit beginnt ein fester Körper sich abzuscheiden, und am nächsten Morgen ist das ganze Gefäß mit einem Brei von Kristallen durchsetzt. Nach dem Filtrieren werden diese zur Entfernung des anhaftenden Chlorwasserstoffs ins Vakuum über Kali gestellt. Das Filtrat wird eingedunstet und der entstehende Rückstand mit den abfiltrierten Kristallen vereinigt. Das Ganze wird aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 2,5 g = 41 % der Theorie. F.P. 106—107°. Es zersetzt sich bei 115°.

---

[1]) J. U. Nef, A. 280, 273 (1894).
[2]) J. U. Nef, A. 280, 267 (1894).
[3]) A. Hantzsch und A. Veit, B. 32, 613 (1899).
[4]) A. Hantzsch und O. W. Schultze, B. 29, 2252 (1896).
[5]) Preibisch, J. pr. [2] 7, 480 (1873); J. pr. 8, 316 (1874). — V. Meyer und J. Locher, A. 180, 163 (1875).
[6]) Preibisch, J. pr. [2] 8, 316 (1874).
[7]) R. A. Worstall, Am. 22, 164 (1899).
[8]) W. Steinkopf, B. 42, 619 (1909).

Aromatische Nitroverbindungen lassen sich manchmal mit konzentrierter Schwefelsäure aufspalten, wie das o-Nitro-p-Kresol, das dabei in eine aliphatische Verbindung, die *β-Acetylakrylsäure* übergeführt wird [1]):

$$\text{o-Nitro-p-Kresol } (CH_3, NO_2, OH) \xrightarrow{SO_4H_2} CH_3\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot COOH$$

o-Nitro-p-Kresol β-Acetylakrylsäure.

**Aufspaltung von o-Nitro-p-Kresol mit konzentrierter Schwefelsäure. Darstellung von β-Acetylakrylsäure.** 100 g reines o-Nitro-p-Kresol trägt man im Verlauf von zwei Stunden in kleinen Portionen in 400 g auf dem Wasserbad erwärmtes Monohydrat oder englische Schwefelsäure unter öfterem gutem Umrühren ein, erwärmt dann noch etwa eine halbe Stunde, wobei eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlendioxyd zu bemerken ist. Dann wird das Reaktionsprodukt auf ca. 500 g Eis gegossen. Es entsteht eine klare, dunkelrote Lösung, welche durch Filtrieren von Flocken unveränderten Nitrokresols getrennt wird. Die Lösung wird dann im Extraktor von Pip so lange mit Äther extrahiert, bis derselbe nicht mehr gelb abfließt, der Auszug von Äther befreit und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Aus der Lösung kristallisieren zwei Körper. Der spezifisch schwerere und leichter lösliche wird aus Alkohol kristallisiert und ist β-Acetylakrylsäure. Die Ausbeute beträgt 50 g, d. i. 61,5 % der Theorie. Die zweite Verbindung, die nur zu 0,3—0,4 g entsteht, ist wahrscheinlich β-Acetyl-α-Nitroakrylsäure.

**3.** Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure verwandelt primäre Nitroparaffine in Fettsäuren und Hydroxylamin [2]). Vielleicht bilden sich dabei unter Umlagerung zunächst Hydroxamsäuren, die dann in Fettsäure und Hydroxylamin gespalten werden [3]):

$$RCH_2NO_2 \longrightarrow RC(OH):NOH \xrightarrow{H_2O} RCOOH + NH_2OH.$$

**4.** Wirkt starke Salzsäure bei Gegenwart von Zinnchlorür auf primäre und auf sekundäre Nitroparaffine ein, so bilden sich Aldoxime bzw. Ketoxime, die weiterhin in Aldehyde und Ketone sowie Hydroxylamin zerfallen [4]):

$$R\cdot CH_2\cdot NO_2 \longrightarrow RCH:NOH \longrightarrow RCHO + NH_2OH$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>CH\cdot NO_2 \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>C:NOH \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>CO + NH_2OH.$$

## IV. Einwirkung von Halogenen.

*Brom und Chlor wirken auf primäre und sekundäre, nicht aber auf tertiäre Nitroparaffine ein* [5]). Man wandelt die Nitroverbindungen zunächst in die Natriumsalze der Isonitrokörper um, ehe man sie — am besten unter Aus-

---

[1]) G. Schultz und O. Löw, B. 43, 1899 (1910).

[2]) Preibisch, J. pr. [2] 7, 480 (1873); J. pr. [2] 8, 316 (1874). — V. Meyer und J. Locher, A. 180, 163 (1876).

[3]) Bamberger und Rüst, B. 35, 45 (1902).

[4]) Konowalow, C. C. 1899, I, 597.

[5]) V. Meyer, B. 7, 1313 (1874). — V. Meyer und J. Tscherniac, A. 180, 114 (1875). — J. Tscherniac, B. 8, 608 (1875); A. 180, 128 (1875). — ter Meer, A. 181, 15 (1876). — Züblin, B. 10, 2085 (1877). — Konowalow, C. C. 1893, II, 1083. — R. Scholl,

schluß von Wasser — der Wirkung des Halogens aussetzt. Die primären Nitroverbindungen gehen hierbei, indem sie eines der beweglichen Wasserstoffatome gegen Halogen austauschen, das andere aber behalten, in starke Säuren über, während die sekundären Nitroverbindungen indifferente Verbindungen bilden, da nach Ersatz des einen beweglichen Wasserstoffatoms durch Halogen kein „saures" Wasserstoffatom mehr vorhanden ist. Es lassen sich auf diese Weise also primäre, sekundäre und tertiäre Nitroparaffine scharf voneinander unterscheiden.

Die Monohalogenderivate der primären Nitroverbindungen lassen sich ebenfalls in Salze von Isonitroverbindungen umwandeln und dann abermals halogenieren und so in Dihalogenverbindungen überführen, ja beim Nitromethan, welches drei bewegliche Wasserstoffatome hat, gelingt die Substitution noch ein drittes Mal auf demselben Wege.

Man kann sich den Verlauf der Halogenierung entsprechend dem folgenden Schema vorstellen:

$$RCH_2NO_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} RCH:\overset{\overset{O}{\|}}{N}\cdot ONa \xrightarrow{Br_2} \left( RCHBr-\overset{\overset{O}{\|}}{N}\begin{matrix} ONa \\ Br \end{matrix} \xrightarrow{-NaBr} \right) RCHBr-NO_2$$

$$\xrightarrow{C_2H_5ONa} RCBr:\overset{\overset{O}{\|}}{N}-ONa \xrightarrow{Br_2} \left( RCBr_2-\overset{\overset{O}{\|}}{N}\begin{matrix} ONa \\ Br \end{matrix} \xrightarrow{-NaBr} \right) RCBr_2-NO_2.$$

Doch sind Verbindungen von der Konstitution der eingeklammerten Zwischenglieder nicht faßbar.

**Darstellung von Dichlornitro-acetonitril**[1]. In eine konzentrierte wäßrige Lösung von Ammonium-aci-nitroacetonitril (s. o.) wird unter Kühlung mit Eiswasser so lange Chlor eingeleitet, bis es nicht mehr absorbiert wird. Man erkennt dies daran, daß das Wasser die grüne Farbe des Chlors annimmt. Das schwere Öl, das dabei ausfällt, wird in Äther aufgenommen, die rötliche ätherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im luftverdünnten Raume fraktioniert. Dabei darf nicht zu weit abdestilliert werden, weil gegen Schluß durch die Anhäufungen der Verunreinigungen wie beim Nitroacetonitril zuweilen plötzliche Zersetzung unter starker Gasentwicklung eintritt. Siedepunkt des reinen Dichlornitroacetonitrils = 39° (21 mm). Farbloses, schweres Öl, das die Augen stark zu Tränen reizt. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zersetzt es sich.

## V. Kuppelung der Nitroverbindungen mit Diazoniumsalzen. Einwirkung von Phenylisozyanat.

**1.** *Sowohl primäre wie sekundäre Nitroparaffine lassen sich mit Diazoniumsalzen kuppeln.* Die primären liefern dabei Nitroaldehydrazone[2])

---

B. 29, 1824 (1896). — L. Henry, Bl. Ac. roy. Belg. [3] 34, 547; Bl. Ac. roy. Belg. 36, 149 (1898); C. C. 1898, II, 887; Rec. 17, 1; C. C. 1898, I. 192. — Pauwels, Rec. 17, 27; C. C. 1898, I, 193. — Scholl und Brenneisen, B. 31, 649 (1898). — R. A. Worstall, Am. 21, 218 (1899).

[1]) W. Steinkopf, B. 42, 620 (1909).

[2]) Von V. Meyer entdeckt, aber als Nitroazoverbindungen angesehen. — V. Meyer und Ambühl, B. 8, 751, 1073 (1875). — Friese, B. 8, 1078 (1875). — J. Barbieri, B. 9, 79, 386 (1876). — F. Hallmann, B. 9, 389 (1876). — H. Wald, B. 9. 393 (1876). — V. Meyer, B. 9, 384 (1876); B. 21, 11 (1888). — P. Askenasy und V. Meyer, B. 25, 1701 (1892). — F. Keppler und V. Meyer, B. 25, 1709 (1892). — A. Russanow, B. 25, 2635 (1892). — v. Pechmann, B. 25, 3190 (1892). — P. Duden, B. 26, 3003 (1893). — A. F. Holleman, Rec. 13, 408 (1894). — E. Bamberger, B. 27, 155 (1894); B. 31,

$$R \cdot CH_2 \cdot NO_2 + C_6H_5 \cdot N:NOH = R \cdot C(NO_2):N \cdot NHC_6H_5 + H_2O,$$

die sekundären dagegen wahre Azoverbindungen:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CH \cdot NO_2 + C_6H_5 \cdot N:NOH = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C\!\begin{matrix}NO_2\\N:N \cdot C_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

2. *Kaliumsalze primärer Dinitrokohlenwasserstoffe setzen sich ganz allgemein mit Acetaten von Diazoniumsalzen um.* Die entstehenden Produkte lassen sich leicht, manchmal schon mit feuchtem Äther in Acylaryl-nitro-nitroso-hydrazine isomerisieren, die unter Abspaltung von Salpetrigsäureanhydrid in Acyl-azo-aryle, RCON:N · Ar übergeführt werden können [1]):

$$R \cdot C(NO_2)_2 - K \rightarrow R \cdot C(NO_2)_2 - N:N \cdot Ar \rightarrow R \cdot CO \cdot N(NO_2)N(NO)Ar \rightarrow R \cdot CO \cdot N:N \cdot Ar.$$

3. *Während die wahren Nitroverbindungen von Phenylisocyanat nicht angegriffen werden, reagieren die Isonitrokörper schon bei 0° damit* [2]). So entsteht mit Phenylisonitromethan Diphenylharnstoff, indem die Nitroverbindung Wasser abspaltet, das mit dem Isocyanat reagiert.

## VI. Einwirkung der salpetrigen Säure. Nitrolsäuren und Pseudonitrole.

(Vgl. 2. Bd. S. 711 und 712.)

*Charakteristisch unterscheiden sich primäre von sekundären Nitroverbindungen in ihrem Verhalten gegenüber der salpetrigen Säure.* Löst man die Nitroverbindung in Alkali, setzt Nitrit hinzu und säuert dann mit Schwefelsäure an, so bilden sich aus den primären Nitrokörpern Nitrolsäuren [3]), farblose Verbindungen, die nach den Untersuchungen ihres Entdeckers V. Meyer als Nitroxime anzusehen sind:

$$R \cdot CH_2 \cdot NO_2 + NO_2H = R \cdot C\!\begin{matrix}NOH\\NO_2\end{matrix} + H_2O$$

Diese Nitrolsäuren geben blutrot gefärbte Alkalisalze, die sogenannten Erythronitrolate (eine andere Reihe damit isomerer farbloser oder sogenannter leukonitrolsaurer Salze, die Leukonitrolate, bildet sich beim Erwärmen oder beim Stehen der roten Salze im Sonnenlichte aus den Erythronitrolaten) [4]).

Dagegen liefern die sekundären Nitroverbindungen mit salpetriger Säure unter vorübergehender intensiver Blaufärbung Pseudonitrole [5]), die als Nitro-nitrosoverbindungen aufzufassen sind:

$$R_2CH \cdot NO_2 + NO_2H = R_2C\!\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} + H_2O.$$

---

2626 (1898). — A. Hantzsch und H. Kissel, B. 32, 3146 (1899). — E. Bamberger, O. Schmidt und H. Levinstein, B. 32, 2043 (1900). — W. Steinkopf und L. Bohrmann, B. 41, 1045 (1908).

[1]) G. Ponzio, G. 39, I, 661; C. C. 1909, II, 906. — Ponzio u. Charrier, G. 39, I, 625; C. C. 1909, II, 905. [2]) A. Hantzsch und O. W. Schultze, B. 29, 2254 (1896).

[3]) V. Meyer, A. 175, 93 (1875). — Demole, A. 175, 146 (1875). — J. Tscherniac, A. 180, 166 (1876). — V. Meyer und Constam, A. 214, 329 (1882).

[4]) Man vergleiche Graul und Hantzsch, B. 31, 2854 (1898).

[5]) V. Meyer, A. 175, 120 (1875). — V. Meyer und Locher, A. 180, 136 (1876).

Auffassung der nitrolsauren Salze nach Graul und Hantzsch[1]):

$$R\cdot C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow NO_2\end{matrix} \longrightarrow R\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\\ \\ \searrow N-OMe\\ \quad\| \\ \quad O\end{matrix}\!\!>O \;\overset{(?)}{\longrightarrow} R\cdot C\begin{matrix}\nearrow NO\\ \searrow NO\cdot OK\end{matrix}$$

Nitrolsäure — erythronitrolsaures — leukonitrolsaures Salz.

Über die Konstitution der leukonitrolsauren Salze vergleiche man H. Wieland[2]).

**Darstellung von Zyanmethyl-nitrolsäure $CN\cdot C(:NOH)\cdot NO_2$[3]).** Zu einer Lösung von 2 g Ammonium-aci-nitroacetonitril in 10 ccm Wasser wird eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1,4 g Natriumnitrit gegeben. Diese Lösung wird unter sehr guter Eiskühlung langsam mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die zuerst rote Färbung in hellgelb umschlägt. Nachdem man eine viertel bis eine halbe Stunde unter Kühlung stehen gelassen hat, wird mehrfach ausgeäthert, der Äther mit Chlorkalzium getrocknet und im Schwimmexsikkator eingedunstet. Es bildet sich ein zähes Öl, das nach längerem Stehen zu schönen Kristalldrusen erstarrt. Ausbeute 1,2 g.

Die Pseudonitrole sind in festem Zustande farblos, geschmolzen oder gelöst aber als echte Nitroverbindungen[4]) intensiv blau oder blaugrün und von den Nitrolsäuren also leicht zu unterscheiden.

Tertiäre Nitroparaffine, die ja nicht in die reaktiven Isonitroverbindungen übergehen können, reagieren auch mit salpetriger Säure nicht.

Gelegentlich gelingt die V. Meyersche Nitrolsäurereaktion auch bei primären Nitroverbindungen in wässeriger Lösung nicht oder nur schlecht. Dann führt man sie mit wässeriger Acetonlösung aus[5]).

## VII. Einwirkung von Stickoxyd bei Gegenwart von Natriumalkoholat.

Wesentlich anders wie die salpetrige Säure wirkt Stickoxyd bei Gegenwart von Natriumalkoholat auf Nitroverbindungen ein. Es bildet sich ein Nitroisonitramin, indem sich eines der beweglichen Wasserstoffatome durch den Isonitraminrest $-N_2O_2H$ ersetzt[6]):

$$R\cdot CH_2\cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot CH:N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{matrix} \longrightarrow R.CH(N_2O_2H)NO_2.$$

## VIII. Einwirkung von Organometallverbindungen. (Vgl. auch 2. Bd. 1029.)

Die Einwirkung von Zinkalkylen auf Nitroparaffine verläuft nach verschiedenen Richtungen. In der Hauptsache entstehen *ββ-Dialkyl-hydroxylamine*[7]).

Ähnliche Reaktionen verlaufen beim Ersatz der Zinkalkyle durch Zinkalkyljodidlösungen oder Organomagnesiumverbindungen[8]).

[1]) Graul u. Hantzsch, B. 31, 2861 (1898). [2]) H. Wieland, B. 42, 819 (1909). [3]) W. Steinkopf, B. 42, 621 (1909). [4]) Man vergl. O. Piloty, B. 31, 452 (1898). [5]) W. Meister, B. 40, 3446 (1907). [6]) W. Traube, A. 300, 95, 106 (1898).

[7]) J. Bewad, Ж. 1888 (1), 125; B. 21, R. 479 (1888); Ж. 1889 (1), 47; B. 22, R. 250 (1889); J. pr. [2] 63, 193 (1901) — A. Lachman, B. 33, 1030 (1900). — Mamlock und Wolffenstein, B. 34, 2499 (1901). — Dunstan u. Goulding, Soc. 79, 641 (1901).

[8]) Moureu, C. r. 132, 837 (1901). — B. Oddo, R. A. L. (5) 13, II, 220 (1904). — J. Bewad, B. 40, 3065 (1907). — Pickard und Kenyon, P. Ch. S. 23, 153; C. C. 1907, II, 1063. — Über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Organomagnesiumverbindungen vergleiche man H. Wieland, B. 36, 2315 (1903).

Die Radikale der bei Anwendung der letztgenannten entstehenden Dialkylhydroxylamine stammen teils aus dem Nitroparaffin, teils aus der Organomagnesiumverbindung:

$$R\cdot CH:N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \xrightarrow{Alk.MgJ} R\cdot \underset{}{\overset{Alk}{CH}}-\overset{MgJ}{N}\begin{smallmatrix}OMgJ\\ Alk\\ OMgJ\end{smallmatrix} \longrightarrow H_2O + R\cdot\overset{Alk}{CH}\cdot N\begin{smallmatrix}Alk\\ OH\end{smallmatrix}$$

$$R\cdot CH:N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \xrightarrow{Alk.MgJ} R\cdot\underset{MgJ}{CH}-\underset{Alk}{N}\begin{smallmatrix}OMgJ\\ Alk\\ OMgJ\end{smallmatrix} \longrightarrow Alk\cdot OH + R\cdot CH_2\cdot N\begin{smallmatrix}OH\\ Alk\end{smallmatrix}$$

Nitrobenzol liefert mit Zinkäthyl nur Anilin[1]), mit Äthylmagnesiumjodid neben anderen Produkten aber *Äthylanilin*[2]). Nitroäthan und Zinkäthyl liefern *Triäthylaminoxyd*[3])

### IX. Einwirkung von Reduktionsmitteln. Vgl. auch S. 1188 ff.

Die Reduktion der Nitrogruppe ist bereits 2. Bd. 203 ff. behandelt worden. Man vergleiche auch S. 721 f. 1189 ff. und S. 1194.

Es sei hier noch erwähnt, daß Nitrobenzol in alkoholischer Lösung durch das **Licht** zu Anilin, bei Gegenwart einiger Alkohole der Fettreihe — ausgenommen Methylalkohol — aber auch zu Phenylhydroxylamin bzw. dessen Umlagerungsprodukt, p-Aminophenol, reduziert wird[4]). Vgl. auch S. 1188.

Die Reduktion von Nitrokörpern zu Hydroxylaminen vergleiche man ferner noch Kirpal[5]).

Die Reduktion der an den Kern gebundenen Nitrogruppe zeigt besondere Merkmale. So bilden sich beim Kochen vieler aromatischer Kern-nitroverbindungen mit alkoholischem Alkali Azoxyverbindungen[6])

$$2\,C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5-\overset{\diagup O \diagdown}{N - N}-C_6H_5 \text{ oder } C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{N}}=N-C_6H_5.$$

Tragen die verwendeten Nitroverbindungen in p-Stellung zur Nitrogruppe Methyle, so geben diese Methylgruppen bei der Reduktion einen Teil ihres Wasserstoffs ab und man erhält Derivate des Dibenzyls oder Stilbens[7]), z. B.

---

[1]) J. Bewad, B. 21, R. 481 (1888). [2]) B. Oddo, R. A. L. (5) 13, II, 220 (1904).
[3]) J. Bewad, B. 22, R. 250 (1889).
[4]) G. Ciamician und P. Silber, B. 38, 3813 (1905). — Vgl. auch Ciamician und Silber, B. 39, 4343 (1906). [5]) A. Kirpal, B. 25, 2714 (1892).
[6]) Zinin, J. pr. 36, 98 (1845). — Laurent und Gerhardt, A. 75, 70 (1850). — Alexejew, Bull. 1, 324 (1864). — Werigo, A. 165, 202 (1872). — Melms, B. 3, 551 (1870). — Rasenack, B. 5, 365 (1872). — Schraube, B. 8, 619 (1875). — Schmidt und Schultz, A. 207, 328 (1881). — H. Klinger, B. 15, 865 (1882). — Klinger u. Pitschke, B. 18, 2551 (1885). — Willgerodt, B. 15, 1004 (1882); B. 25, 608 (1892). — Mixter, Am. 5, 1; B. 16, R. 1497 (1893). — Limpricht, B. 18, 1405 (1885). — Guitermann, B. 20, 2016 (1887). — O. Fischer und Wacker, B. 21, 2611 (1888). — Buchka und Schachtebeck, B. 22, 834 (1889). — Janowski und Reimann, B. 22, 40 (1889). — Janowsky, M. 9, 831 (1888); B. 22, 1172 (1889). — Lobry de Bruyn, B. 26, 269 (1893); Rec. 13, 119, 125 (1894). — Pinnow und Pistor, B. 26, 1314 (1893); B. 27, 608 (1894).
[7]) Man vergleiche H. Klinger, B. 16, 941 (1883). — Bender u. Schultz, B. 19, 3237 (1886). — Noelting und Stricker, B. 21, 3144 (1888). — O. Fischer u. E. Hepp,

$$2\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \longrightarrow$$

$CH_2$—$CH_2$ (two $C_6H_4NO_2$ rings) p-Dinitrodibenzyl

CH══CH (two $C_6H_4NO$ rings) p-Dinitrosostilben

Andere alkalische Reduktionsmittel führen die aromatischen Nitroverbindungen leicht in Azoverbindungen oder Hydrazokörper über, so Natriumamalgam, Zinkstaub und alkoholisches Kali. Alkoholisches Hydrazin reduziert dagegen Nitrobenzol zu Anilin[1]). Zinkstaub und Wasser oder verdünnter Alkohol verwandeln — namentlich in Gegenwart von Chlorkalzium, Chlormagnesium oder Chlorzink — Nitrobenzol in *Phenylhydroxylamin*[2]). Da letzteres durch Schwefelsäure leicht in *p-Amidophenol* umgelagert wird[3]),

$$C_6H_5NHOH \longrightarrow HO\cdot C_6H_4\cdot NH_2\,,$$

so tritt unter bestimmten Verhältnissen — elektrolytische Reduktion in konzentrierter Schwefelsäure — *p-Amidophenol*[4]) oder auch *p-Amidophenolsulfosäure* auf[5]).

Näheres über diese Reaktion und Vorschrift zur Darstellung von p-Aminophenol aus Nitrobenzol siehe 2. Bd. S. 226.

Ähnlich entsteht aus o-Nitrobenzoësäure (I) *Oxyanthranilsäure* (II)[6]):

COOH, $NO_2$ (I) ⟶ COOH, $NH_2$, HO— (II)

aus ana-Nitrochinolin (I) *ana-Amido-o-oxychinolin* (II)[7]):

$NO_2$, N (I) ⟶ $NH_2$, N, OH (II)

aus m-Nitrozimtsäure (I) *Amidokumarin*[8]) (II):

---

B. 26, 2231 (1893). — S. a. G. Schultz und P. Julius, Tabell. Übers. der künstl. Farbstoffe. 2. Aufl., S. 6. Sonnengelb und Mikadofarbstoffe von Walter und von Bender.

[1]) v. Rothenburg, B. 26, 2060 (1893).

[2]) Bamberger, B. 27, 1348, 1548 (1894). — Wohl, B. 27, 1432 (1894).

[3]) P. Friedlaender und seine Schüler, B. 26, 177, 2260 (1893); 27, 192 (1894). — Nur Schwefel-, nicht aber Salzsäure wirkt umlagernd auf Phenylhydroxylamin: E. Bamberger, B. 28, 251 (1895).

[4]) Gattermann und Koppert, Chem.-Ztg. 1893, 210. — L. Gattermann, B. 26, 1844, 2810 (1893); 27, 1927 (1894). [5]) Noyes und Clément, B. 26, 990 (1893).

[6]) L. Gattermann, B. 27, 1932 (1894). [7]) L. Gattermann, B. 27, 1939 (4894).

[8]) L. Gattermann, B. 27, 1937 (1894).

$$NO_2 \cdot C_6H_4(I) - CH = CH - COOH \longrightarrow NH_2 \cdot C_6H_3(II) \langle O - CO - CH = CH \rangle$$

Durch vorsichtige Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung läßt sich das Zyanphenyl-isonitromethan in *Isonitro-benzylzyanid* überführen[1]):

$$C_6H_5 \cdot C(CN) : NOOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(CN) : NOH$$

Saure Reduktionsmittel wie Eisen und Essig- oder Mineralsäure, Zinn und Salzsäure usw. führen die aromatischen Nitroverbindungen in Amine über, so Nitrobenzol in *Anilin*, Dinitrobenzol in *Phenylendiamin*, Nitronaphtalin in *Naphtylamin* usw. (Vgl. 2. Bd. 211, 212.)

Aromatische Dinitroverbindungen wie das p-Dinitrobenzol lassen sich mit **Zinnoxydul oder Hydroxylamin bei Gegenwart überschüssigen Alkalis** in folgender Weise reduzieren:

$$NO_2 - C_6H_4 - NO_2 \rightarrow KOON = C_6H_4 = NOOK$$

Dabei entstehen tiefgefärbte Alkalisalzlösungen chinoider Struktur[2]).

Über Reduktion der Nitrosulfosäure $O_2N \cdot SO_3H$ zu Nitrosisulfosäure, $ON\langle^{OH}_{SO_3H}$, mittels **Quecksilbers und konzentrierter Schwefelsäure** siehe Raschig[3]). Man vergleiche aber auch Manchot[4]).

### X. Kondensation mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden.

Die Beweglichkeit der Wasserstoffatome an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom zeigt sich auch Aldehyden gegenüber. Läßt man z. B. Formaldehyd und Kaliumkarbonat auf primäre Nitroverbindungen einwirken, so werden die beweglichen Wasserstoffatome schrittweise durch Methylolreste ersetzt. Aus Nitroäthan entsteht so *2-Nitropropanol-1* und *Methyl-2-nitropropandiol-(1,3)*[5]):

$$CH_3CH_2NO_2 \xrightarrow[CO_3K_2]{CH_2O} \underset{\text{2-Nitropropanol-1}}{CH_3CH(CH_2OH)-NO_2} \xrightarrow[CO_3K_2]{CH_2O} \underset{\text{Methyl-2-nitropropandiol-(1,3).}}{CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 - NO_2}$$

Damit ist ein Weg zur Synthese der verschiedensten Nitroalkohole gegeben.

---

1) W. Wislicenus und A. Endres, B. 35, 1759 (1902).

2) J. Meisenheimer, B. 36, 4174 (1903); Meisenheimer und Patzig, B. 39, 2528 (1906).

3) F. Raschig, B. 40, 4582 (1907).

4) W. Manchot, Z. ang. Ch. 23, 2113 (1910).

5) Henry, C. r. 120, 1265 (1895); C. r. 121, 210 (1895); R. 16, 250; R. 17, 1. — Thiele, B. 32, 1293 (1899). — Mousset, C. C. 1902, I, 399. — Bouveault und

Aldehydammoniake und alkylierte Aminoalkohole vermögen in ähnlicher Weise zu reagieren wie die Aldehyde[1]).

Über Kondensation von Nitroparaffinen mit Acetaldehyd, Propylaldehyd, Isobutylaldehyd usw. vergleiche man besonders L. Henry (C. C. 1897 II 337). Es wurden so eine Reihe von Nitroalkoholen dargestellt.

Nitromethan und Nitroäthan lassen sich auch mit aromatischen Aldehyden, so mit Benzaldehyd, o-, m-, und p-Nitrobenzaldehyd, Terephtalaldehyd oder Zimtaldehyd bei Gegenwart von alkoholischem Kali sehr leicht kondensieren[2]), während Kaliumkarbonat hierbei als Kondensationsmittel nicht, Zinkchlorid nur in einigen Fällen geeignet ist[3]). So entsteht aus Benzaldehyd und Nitromethan *ω-Nitrostyrol*

$$C_6H_5CHO + CH_3NO_2 = \underset{\omega\text{-Nitrostyrol.}}{C_6H_5CH : CH \cdot NO_2} + H_2O$$

**Darstellung von ω-Nitrostyrol aus Benzaldehyd und Nitromethan.** 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd wird mit wenig Alkohol und 1 Mol.-Gew. Nitromethan vermischt. Dazu gibt man, anfangs tropfenweise unter guter Kühlung, 1 Mol.-Gew. konzentriertes methylalkoholisches Kali. Nach dem Vermischen fällen Mineralsäuren aus der mit Wasser klar verdünnten Flüssigkeit in ausgezeichneter Ausbeute rasch erstarrendes ω-Nitrostyrol. Aus Alkohol gelbliche Prismen vom F.P. 58°.

**Darstellung von p-Phenylen-bis-nitroäthylen** $O_2N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2$, **und von p-Phenylen-bis-nitroäthanol** $O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. 3 g Terephtalaldehyd und 3 g Nitromethan in 50 ccm absolutem Alkohol werden mit methylalkoholischem Kali (2 Mol.) versetzt. Es fällt sofort ein weißes Kaliumsalz aus, welches, abgesaugt und in Wasser gelöst, mit Mineralsäuren den Dinitrokörper in gelben Flocken fallen läßt. Er ist schwer löslich in heißem Alkohol und bildet orangefarbene, glänzende Kristalle, die über 200° sich zersetzen und etwa bei 230° unter Gasentwicklung und Rotfärbung völlig schmelzen.

Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung obigen Kalisalzes mit Essigsäure, so fällt ein bräunlich-kristallinischer Niederschlag von p-Phenylen- bis -nitroäthanol aus, welches, mit wenig Alkohol gewaschen, sodann mit Tierkohle aus absolutem Alkohol kristallisiert, ein schwach gelbliches Kristallpulver vom F.P. 163—168 (Zers.) vorstellt.

Es liegt hier eine schöne Methode zur Synthese ungesättigter Nitrokohlenwasserstoffe und arylierter Nitroalkohole vor.

Über die Einwirkung von Alkyljodiden bei Gegenwart von Natriumäthylat auf Nitroverbindungen vergleiche man Götting[4]) und Sokolow[5]).

## XI. Besondere Reaktionen und Eigenschaften aromatischer Nitrokörper.

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe zeigen, soweit sie Kernnitroderivate sind, nach mancher Richtung den Charakter der tertiären Nitroparaffine. Doch ermöglicht der aromatische Kern Reaktionen besonderer Art.

**1.** Dahin gehört die bereits erwähnte Anlagerung von Natriumalkoholaten, die so erfolgt (s. S. 1173), daß das Metall an den Sauerstoff der Nitrogruppe, das Oxalkyl in den Kern, in p-Stellung eintritt[6]).

---

Wahl, C. r. 134, 1226 (1902); C. r. 135, 41 (1902). — Knoevenagel und Walter, B. 37, 4502 (1904). [1]) L. Henry, B. 38, 2027 (1905). — P. Duden, K. Bock und H. J. Reid, B. 38, 2036 (1905). [2]) B. Priebs, A. 225, 319 (1884). — Thiele, B. 32, 1293 (1899).

[3]) Posner, B. 31, 656 (1898). — Vgl. Priebs, A. 225, 321 (1884).

[4]) Götting, A. 243, 104 (1888). [5]) N. Sokolow, Ж. [1] 579 (1888); B. 21, R. 710 (1888).

[6]) J. Meisenheimer, A. 323, 219 (1902); A. 355, 249 (1907); B. 36, 434 (1903). — J. Meisenheimer und M. Schwarz, B. 39, 2543 (1906).

2. Ist die Nitrogruppe an die Seitenkette gebunden, so treten wieder andere Reaktionen ein. Die Arylnitromethane z. B. geben beim Erhitzen mit Natronlauge in oft sehr guter Ausbeute Stilbene[1]) nach der Gleichung:

$$2\,Ar \cdot CH:NOONa = Ar \cdot CH:CH \cdot Ar + 2\,NO_2Na.$$

3. Methylierte Benzole, die in o- oder p-Stellung zu einer Methylgruppe eine Nitrogruppe enthalten, können mittels Natriumäthylats mit Oxalester kondensiert werden, da sich die Methylgruppe alsdann ähnlich reaktiviert erweist wie das Methylen des Komplexes — $COCH_2$ — bei der Claisenschen Reaktion. Es entstehen unter gleichzeitiger spontaner Verseifung *Nitrophenyl-brenztraubensäuren*[2]):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \xrightarrow[C_2H_5ONa]{C_2H_5OCO\,.\,COOC_2H_5} \underset{\text{Nitrophenyl-brenztraubensäureester}}{NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5} + C_2H_5OH$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Nitrophenyl-brenztraubensäure}}{NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH}$$

Da $\alpha$-Ketonkarbonsäuren einmal in alkalischer Losung leicht zu Karbonsäuren oxydiert[3]), dann aber auch nach Bouveault[4]) durch Erhitzen mit Anilin in Schiffsche Basen und durch deren Zerlegung in Aldehyde übergeführt werden können[5]),

$$R \cdot CO \cdot COOH + C_6H_5 \cdot NH_2 = H_2O + CO_2 + R \cdot CH:N \cdot C_6H_5 \longrightarrow R \cdot CHO + C_6H_5NH_2.$$

so kann die eben genannte Kondensation manchmal recht willkommen sein[6]).

**Darstellung von o-Nitrophenyl-brenztraubensäure aus o-Nitrotoluol**[7]). Die Reaktion entspricht dem Schema:

$$\underset{\text{o-Nitrotoluol}}{C_6H_4(CH_3)(NO_2)} + \underset{\text{Oxalsäure-äthylester}}{\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_6 \end{matrix}} + \underset{\text{Natrium alkoholat}}{C_2H_5ONa} = C_6H_4(CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5)(NO_2) \begin{matrix} + C_2H_5OH \\ + C_2H_5ONa \end{matrix}$$

$$\rightarrow C_6H_4(CH_2 \cdot CO \cdot COOH)(NO_2)$$

46 g Natrium werden in 920 g absoluten Alkohols gelöst, die Lösung abkühlen gelassen und darauf 146 g Oxalsäurediäthylester und 137 g o-Nitrotolnol zugesetzt und das Gemisch in einer mit durchbohrtem Kork und kapillarem Abzugsrohr versehenen Flasche drei Tage lang im Thermostaten auf 35—40° gehalten. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, beginnt das Gemisch sich rot zu färben, und nach Beendigung des Erwärmens besteht der Flascheninhalt aus einer etwas dickflüssigen, intensiv dunkelroten und in dickeren Schichten undurchsichtigen Masse. Man setzt nun unter vorsichtiger Vermeidung von Erwärmung die auf die angewandte Natriummenge berechnete Quantität 20-prozentiger Salzsäure (187,5 g) zu, treibt den Alkohol im Wasserbade vollständig ab und nimmt den Rückstand mit Äther auf. Die zurückbleibende Salzmasse wird nochmals mit etwas Äther behandelt. Die ätherische Lösung enthält nun außer der entstandenen Nitro-

[1]) W. Wislicenus und Endres, B. 36, 1194 (1903). — W. Wislicenus und Wren, B. 38, 502 (1905).
[2]) A. Reissert, B. 30, 1036 (1897).
[3]) Vgl. z. B. A. Reissert, B. 30, 1036 (1897). — Pschorr und Hoppe, B. 43, 2547 (1910). [4]) L. Bouveault, C. r. 122, 1543 (1896).
[5]) Vgl. F. Mauthner, B. 42, 188 (1909).
[6]) Vgl. die Darstellung von o-Aminobenzylzyanid und eine neue Synthese des Indols von Pschorr und Hoppe, B. 43, 2543 (1910).
[7]) Reissert, B. 30, 1036 (1897).

phenylbrenztraubensäure noch beträchtliche Mengen unveränderten o-Nitrotoluols. Zur Trennung wird die Lösung mit 5-prozentiger Natronlauge durchgeschüttelt. Man verfährt hierbei so, daß man die Natronlauge portionenweise so lange zusetzt, bis die anfangs entstehende tiefrote Lösung sich beim Schütteln nicht mehr entfärbt. Darauf wird abgehoben und der Äther noch zwei- bis dreimal mit kleinen Mengen Natronlauge geschüttelt, bis letztere sich nur noch schwach rötlich färbt. Beim Zusatz von Salzsäure zu der Natronsalzlösung scheidet sich die o-Nitrophenylbrenztraubensäure zum Teil als bald erstarrendes Öl ab. Der Rest wird durch Ausäthern gewonnen, welches solange fortgesetzt wird, bis die wässerige Lösung durch Alkali nur noch schwach rötlich gefärbt wird. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt die Säure als langsam erstarrendes Öl, welches zur weiteren Reinigung nach dem Trocknen im Vakuum mit wenig Benzol verrieben und auf dem Saugfilter mit Benzol nachgewaschen wird. Man erhält so eine gelbe körnige Masse in einer Ausbeute von 55% der Theorie (85 g aus 100 g o-Nitrobenzol). Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol erhält man sie rein in schwach gelblichen glänzenden Nadeln vom F. P. 121°.

**4.** Ähnlich merkwürdig ist die Eigenschaft des o-Nitrotoluols, mit Kalilauge in anthranilsaures Kalium überzugehen[1] (*Dibromanthranilsäure* bildet sich beim Eintröpfeln von Brom in auf 170° erhitztes o-Nitrotoluol)[2]:

$$C_6H_4\langle{}^{NO_2\ (1)}_{CH_3\ (2)} + KOH = C_6H_4\langle{}^{NH_2\ \ (1)}_{COOK\ (2)} + H_2O$$

p- oder o-ständige Nitrogruppen beeinflussen also die Methyle aromatischer Verbindungen stark. Aber auch die Kernwasserstoffatome des Benzols werden beeinflußt. So läßt sich das 1,3,5-Trinitrobenzol durch Ferrizyankalium recht glatt zu *Pikrinsäure* oxydieren.

**5.** Auch im Kern gebundenes Halogen aromatischer Verbindungen wird durch Nitrogruppen desselben Kerns stark beeinflußt und beweglich gemacht. So ist z. B. das Chloratom des o-, p-Dinitrochlorbenzols außerordentlich reaktiv im Gegensatz zum Halogen des Chlorbenzols.

**6.** In anderen Fällen wirken im Kern haftende Nitrogruppen stabilisierend, so bei den aromatischen Nitraminen auf die Nitramingruppe.

**7.** o- und p-Dinitroverbindungen werden durch alkoholisches Kali in besonderer Weise verändert[3]). Sie ersetzen eine Nitrogruppe gegen Oxalkyl, beim Kochen mit wäßriger Natronlauge gegen Hydroxyl, mit Ammoniak gegen Amid, mit Anilin gegen den Anilinrest, mit Natriumsulfit gegen die $SO_3Na$-Gruppe[4]), z. B.:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + NaOCH_3 = C_6H_4(OCH_3)(NO_2) + NO_2Na$$

o-Dinitrobenzol — o-Nitroanisol

Trinitroverbindungen vollziehen diesen Austausch auch bei anderer Stellung der Substituenten, z. B. das 1,3,5-Trinitrobenzol. Es wandelt sich mit methyl-

[1]) D.R.P. 114739 B. A. S. F. — Vgl. F. Hayduck, A. 172, 208 (1874). — L. Preuß und A. Binz, Z. Ang. 13, 385 (1900); C. C. 1900, I, 1098. — Vgl. auch H. Klinger, B. 16, 941 (1883).

[2]) Ph. Greiff, B. 13, 288 (1880).

[3]) A. Laubenheimer, B. 9, 768, 1826 (1876); 11, 1155 (1878); 15, 597 (1882). — P. Hepp, A. 215, 375 (1882); B. 16, R. 232 (1883). — Lobry de Bruyn, Rec. 9, 184, 208, 210; B. 24, R. 79, 80 (1891); Rec. 13, 101; B. 27, R. 737 (1894).

[4]) A. Laubenheimer, B. 15, 597 (1882).

alkoholischem Natriummethylat schon in der Kälte in *1,3,5-Dinitranisol*[1]), mit äthylalkoholischem Natron in *1,3,5-Dinitrophenetol* um[2]),

$$C_6H_3(NO_2)_3 + CH_3ONa = C_6H_3(NO_2)_2(OCH_3) + NO_2Na,$$

1,3,5-Trinitrobenzol — 1,3,5-Dinitroanisol

während es durch Kochen mit Soda in *Tetranitroazoxybenzol*,

$$(NO_2)_2C_6H_3 - N - N - C_6H_3(NO_2)_2 \text{ (N—N über O verbunden)},$$

übergeführt wird[3]). Ähnlich verhält sich 1,2,4-Trinitrobenzol[4]). Vgl. S. 1193.

## XII. Einfluß des Lichtes auf Nitroverbindungen.

Wie Ciamician und Silber sowie Sachs und seine Mitarbeiter zeigten, sind eine ganze Reihe aromatischer Nitroverbindungen lichtempfindlich. *Sachs hat die Regel aufgestellt, daß alle aromatischen Verbindungen, welche in o-Stellung zu einer CH-Gruppe eine Nitrogruppe enthalten, lichtempfindlich sind.*

Besonders empfindlich sind o-Nitrobenzaldehyd[5]) und o-Nitrobenzylalkohol[6]). Der o-Nitrobenzaldehyd, in benzolischer Lösung der Sonne ausgesetzt, verwandelt sich sehr rasch in *o-Nitrosobenzoësäure* (s. das Kapitel Nitrosogruppe S. 741 und 742), der p-Chlornitrobenzaldehyd in *p-Chlor-o-nitrosobenzoësäure*[7]), der symmetrische Trinitrobenzaldehyd in *4,6-Dinitro-2-nitrosobenzoësäure*[8]), p-Jod-o-nitrobenzaldehyd in *p-Jod-o-nitrosobenzoësäure*[9]), o-Nitrobenzyliden-anilin in *o-Nitrosobenzanilid*[10]). o-Nitrophenylmilchsäureketon ist eine sehr stark lichtempfindliche Substanz. o-Nitrobenzaldehyd-zyanhydrin bildet im Sonnenlicht (unter Oxydation) *o-Nitrobenzoësäure*, und auch o-Nitrobenzyl-anilinderivate, o-Nitrobenzylacetat, o-Nitrobenzylchlorid, ja selbst o-Nitrotoluol sind lichtempfindlich, letzteres allerdings nur in ganz geringem Grade[11]).

Phenylnitramin wird durch Belichtung in *Nitroanilin* umgelagert. Vgl. S. 1160. Man vergleiche die Reduktion des Nitrobenzols in alkoholischer Lösung zu Anilin durch das Licht S. 1182.

Nach H. Kauffmann[12]) ist die Nitrogruppe ein Fluorogen, nach Francesconi und Bargellini[13]) indessen „bathoflor", nach Ley und v. Engelhardt[14]) auch diminoflor.

---

[1]) Lobry de Bruyn, Rec. 9, 208; B. 24, R. 80 (1891).
[2]) Lobry de Bruyn und van Leent, Rec. 13, 148; B. 27, R. 738 (1894).
[3]) Lobry de Bruyn und van Leent, Rec. 13, 148; B. 27, R. 738 (1894).
[4]) Lobry de Bruyn, Rec. 9, 184; B. 24, R. 79 (1891).
[5]) Ciamician und Silber, B. 34, 2040 (1901); 35, 1080 (1902).
[6]) F. Sachs und S. Hilpert, B. 37, 3426 (1904).
[7]) Sachs und Kempf, B. 36, 3302 (1902).
[8]) Sachs und Everding, B. 36, 962 (1902).
[9]) Sachs und Kantorowicz, B. 39, 2757 (1905).
[10]) Sachs und Kempf, B. 35, 2715 (1901).
[11]) Sachs und Hilpert, B. 37, 3427 (1903).
[12]) H. Kauffmann, B. 40, 2345 (1907). — Hier finden sich auch Angaben über die Ermittelung des Fluorescenzvermögens. — Über die chromophoren Eigenschaften der Nitrogruppe vgl. z. B. Hantzsch, B. 39, 1084; C. C. 1906, I, 1546.
[13]) Francesconi und Bargellini, C. C. 1906, II, 1242.
[14]) Ley u. v. Engelhardt, z. Phys. Chem. 74, 10 (1910).

## C. Quantitative Bestimmung der Nitrogruppe[1]).

*Zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppe in organischen Verbindungen kann man diese nach verschiedenen Methoden zur Aminogruppe reduzieren und den Verbrauch an Reduktionsmittel feststellen, um daraus einen Schluß auf die Anzahl der vorhandenen Nitroreste zu ziehen.*

**1.** Die älteste Methode bedient sich des Zinnchlorürs zur Reduktion[2]), die nach folgender Gleichung verläuft:

$$RNO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = RNH_2 + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O.$$

Man verwendet eine gestellte Zinnchlorürlösung und titriert den unverbrauchten Anteil mit Jod-[3]) oder Permanganatlösung.

**Ausführung der Bestimmung.** Außer der Zinnchlorürlösung (ca. 150 g Zinn in 1000 ccm Lösung) braucht man eine Sodalösung (90 g wasserfreie Soda und 120 g Seignettesalz im Liter enthaltend). Eine genau abgewogene Menge der Nitroverbindung (ca. 0,2 g) wird in einem 100-ccm-Meßkölbchen mit 10 ccm der gestellten Zinnchlorürlösung bis zur Vollendung der Reduktion erwärmt, die Lösung auf 100 ccm gebracht uud je 10 ccm mit so viel der Sodalösung versetzt, daß der erst entstehende Niederschlag wieder verschwindet, hierauf nach Zugabe von etwas Wasser und Stärkelösung mit $^1/_{10}$ n-Jod- oder -Permanganatlösung titriert. Ganz in der gleichen Weise werden 10 ccm Zinnchlorürlösung für sich allein behandelt. Die Differenz der beiden Titrierungen gibt die Anzahl Kubikzentimeter „$^1/_{10}$ n-Nitrolösung" an, die der angewandten Menge Nitroverbindung entsprechen würde, wenn die Nitrogruppe in freiem Zustande und in Lösung existenzfähig wäre. ($NO_2$ an Wirkungswert gleich 6 J gerechnet). Ist z. B. diese Differenz gleich 16 und das „Molekulargewicht" der Nitrogruppe gleich 46 angenommen, so ist $16 \cdot \frac{46}{6 \cdot 10}$ Milligramm das Gewicht der titrierten Substanzmenge an Nitrogruppen.

Ist die zu analysierende Substanz flüchtig, so nimmt man die Reduktion im geschlossenen Rohr vor, füllt dann auf 100 ccm auf und verfährt wie angegeben.

Enthält die Substanz außer der Nitrogruppe noch andere leicht reduzierbare Reste oder Komplexe, so versagt die Methode, sofern diese Reste nicht mit bestimmtem Reduktionswert in Rechnung gezogen werden können[4]).

**2.** Ein anderes Verfahren reduziert die zu analysierende Substanz mit einer abgewogenen überschüssigen Menge Zinkstaub bekannten Gehalts unter Zusatz von Salmiak[5]). Die unverbrauchte Zinkstaubmenge wird durch Dekantieren oder Filtrieren getrennt, ausgewaschen und mit Ferrisulfatlösung in Lösung gebracht, die hierbei entstehende äquivalente Menge Ferrosalz mit Permanganat titrimetrisch bestimmt und daraus die zur Reduktion verbrauchte Zinkstaubmenge und weiter die Quantität der Nitrogruppe berechnet. Der Gehalt des angewandten Zinkstaubs wird vorher ebenfalls mittels Ferrisulfatlösung bestimmt[6]).

***Darstellung des Ferrisulfats.*** *500 g Eisenvitriol werden in möglichst konzentrierter wäßriger Lösung mit 100 g Schwefelsäure und 210 g Salpetersäure von 60%*

---

[1]) Man vergleiche Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen, 2. Auflage (1909) Seite 918.

[2]) H. Limpricht, B. 11, 35 (1878). — Claus und Glassner, B. 14, 778 (1881). — Spindler, A. 224, 287 (1884). — Young u. Swain, Am. 19, 812 (1897); C. C. 1897, II, 1162. — Altmann, J. pr. Ch. [2] 63, 370 (1901).

[3]) Jenssen, J. pr. Ch. [1] 78, 193 (1859).

[4]) So liefert die Reduktion des 9,10-Bromnitrophenanthrens mit der auf Nitro- und Bromrest berechneten Menge Zinnchlorür 10-Amidophenanthren. J. Schmidt u. G. Ladner, B. 37, 3575 (1904).

[5]) A. G. Green und A. R. Wahl, B. 31, 1080 (1898).

[6]) A. R. Wahl, Journ. Soc. of Chem. Industry 1897, 15.

*versetzt, zur Trockne gedampft, gepulvert und durch Waschen mit Alkohol von Säure befreit, sodann abermals getrocknet.*

**3.** Auch mit Phenylhydrazin lassen sich aromatische Nitroverbindungen reduzieren. Dabei entwickelt sich nach der Gleichung

$$R \cdot NO_2 + 3\, C_6H_5NHNH_2 = RNH_2 + 3\, C_6H_6 + 2\, H_2O + 3\, N_2,$$

Stickstoff, der in graduierten Röhren gemessen werden kann. R. Walter hat darauf eine quantitative Bestimmung der Nitrogruppe gegründet [1]).

Über eine ähnliche Bestimmungsmethode für die Nitrosogruppe vgl. S. 743.

Ähnlich kann die Nitroverbindung auch mit Zinn und Salzsäure zur Aminoverbindung reduziert, diese mit salpetriger Säure diazotiert, die Diazoverbindung unter Stickstoffabspaltung zersetzt und der Stickstoff gemessen werden. Die Zersetzung der Diazoverbindungen geht oft leicht bei Gegenwart von Kupferpulver schon in der Kälte vonstatten (Gattermann)[2]).

**4.** Eine weitere auf Reduktion beruhende Methode der quantitativen Bestimmung von Nitrogruppen rührt von Knecht und Hibbert[3]) her und ist oft den anderen Verfahren überlegen. Man reduziert die Nitroverbindungen in saurer Lösung mittels heißer titrierter Titantrichloridlösung, deren Titer mittels einer Eisenoxydlösung bekannten Gehalts, die aus Ferroammoniumsulfat bereitet wird, gestellt wird (Rhodankalium als Indikator). Die Reduktion, die im Kohlensäurestrom vorgenommen wird, erfolgt rasch und glatt nach der Gleichung:

$$RNO_2 + 6\, TiCl_3 + 6\, HCl = RNH_2 + 6\, TiCl_4 + 2\, H_2O$$

Nach Beendigung des Prozesses wird abgekühlt und der Überschuß an Titantrichlorid mit gestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert.

Sind die Nitroverbindungen, wie meistens der Fall, in Wasser nicht löslich, so verwendet man ihre alkoholischen Lösungen [4]). Zu genauen Bestimmungen ermittelt man durch einen besonderen Versuch den — oft nicht unbeträchtlichen — Gehalt des Lösungsmittels an Sauerstoff und bringt ihn in Abzug.

**5.** Über eine Kaufler zugeschriebene Methode der Bestimmung von Nitrogruppen wie auch anderer reduzierbarer Gruppen (NO und NOH) liegt eine Originalmitteilung des Autors anscheinend nicht vor [5]). Das Verfahren reduziert die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure in solchem Verhältnis, daß sich nur die Gleichung

$$Sn + 2\, HCl = SnCl_2 + H_2$$

verwirklicht. Durch Messung des entwickelten Wasserstoffs ohne und mit Zusatz der Nitroverbindung findet man den zur Reduktion derselben verbrauchten Anteil und kann daraufhin die Nitrogruppe quantitativ bestimmen.

**6.** Läßt sich die Nitrogruppe als salpetrige oder Salpetersäure abspalten, so ist unter Umständen ein von

---

[1]) R. Walter, J. pr. Ch. [2] 53, 436 (1896).

[2]) Gattermann, B. 23, 1218 (1890).

[3]) Knecht und Hibbert, B. 36, 166, 1554 (1903); 38, 3318 (1905); 40, 3819 (1907).

[4]) Hans Meyer, A. 351, 269 (1907).

[5]) Man vergleiche Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen, 2. Auflage (1909) S. 923.

Busch[1]) angegebenes Verfahren zur Bestimmung geeignet. So kann man den Stickstoffgehalt der Nitrozellulosen recht einfach bestimmen, indem man sie durch Kochen mit Alkalilaugen bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt[2]). Das Wasserstoffsuperoxyd verhindert die Bildung des sonst bei dieser Verseifung in kleinen Mengen auftretenden Ammoniaks vollkommen[3]) und führt anderseits die neben Salpetersäure entstehende salpetrige Säure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bei 70° fast momentan und quantitativ in Salpetersäure über[4]). Diese wird mit einer 10 %igen Lösung von „**Nitron**" in 5 %iger Essigsäure als Nitronnitrat gefällt und gewogen (Nitron = Diphenylendanilo-dihydrotriazol). Noch bei einem Gehalt von 0,000 0075 g $NO_3H$ im Kubikzentimeter erhält man mit Nitron in fünf Stunden deutliche Fällung[5]).

Über Hydrolyse von Nitrozellulose, Nitroglyzerin usw. durch wässeriges Alkali und über die Bestimmung des bei der Verseifung entstandenen Nitrits vergleiche man noch Carlson[6]).

**Bestimmung des Stickstoffgehalts der Nitrozellulose.** Ca. 0,2 g Nitrozellulose werden im Kölbchen mit 5 ccm 30 %iger Natronlauge und 10 ccm 3 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung auf dem Wasserbade erwärmt und dann bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade gekocht. Dann gibt man 40 ccm Wasser und abermals 10 ccm 3 %iges Eisenoxyd zu, erwärmt auf 50° und läßt mit einer Pipette 40 ccm 5 %iger Schwefelsäure am Boden des Gefäßes einlaufen. Schließlich fällt man mit Nitronacetatlösung.

Das Nitron dient auch zur Bestimmung der Pikrinsäure als Nitronpikrat[7]).

**Quantitative Bestimmung der Pikrinsäure.** Man erhitzt die nicht zu konzentrierte Pikrinsäure- oder Pikratlösung — ca. 0,2 g Pikrat auf 150 ccm Wasser und 1—2 ccm verdünnter Schwefelsäure — zum Sieden, gießt 10 ccm Nitronlösung langsam ein, läßt abkühlen, saugt ab und wäscht mit 50—100 ccm Wasser nach, trocknet eine Stunde bei 110° und wägt. Das gefundene Gewicht, multipliziert mit $\frac{229}{541}$, = 0,4233 ergibt die vorhandene Menge Pikrinsäure. Selbst in einer Pikrinsäurelösung von 1 : 250000 erfolgt noch Fällung. Nitronpikrat ist auch in Alkohol sehr wenig löslich.

## D. Eliminierung der Nitrogruppe.

### a) Eliminierung der an Kohlenstoff gebundenen Nitrogruppe.

**1.** Der einfachste Fall der Eliminierung einer Nitrogruppe ist wohl mit der Umwandlung von Tetranitromethan in Nitroform gegeben, welche sich schon beim Eindampfen der Lösung von Tetranitromethan in alkoholischem Ammoniak vollzieht. Glatt setzt sich Tetranitromethan mit alkoholischem Kalium zu Nitroformkalium und Äthylnitrat[8]) um:

$$C(NO_2)_4 + KOC_2H_5 = C(NO_2)_3K + C_2H_5O \cdot NO_2.$$

**2.** Wichtiger und manchmal mit Vorteil zu benutzen ist die Spaltung

---

[1]) M. Busch, B. 38, 861 (1905); 39, 1401 (1906). — Gutbier, Z. f. ang. Ch. 18, 494 (1905).

[2]) M. Busch, B. 39, 1402 (1906); Z. f. ang. Ch. 19, 1329 (1906); C. C. 1908, I 1020. — M. Busch und Schneider, C. C. 1908, I 1020.

[3]) M. Busch, B. 39, 1402 (1906).

[4]) M. Busch, B. 39, 1401 (1906). [5]) M. Busch u. G. Mehrtens, B. 38, 4055 (1905).

[6]) T. Carlson, B. 40, 4192 (1908).

[7]) M. Busch und G. Blume, Z. f. ang. Ch. 21, 354 (1907).

[8]) Hantzsch u. Rinckenberger, B. 32, 628 (1899).

primärer Nitroverbindungen mit konzentrierte Salzsäure in Hydroxylamin und Fettsäure[1]):

$$\underset{\text{Nitroäthan}}{CH_3CH_2NO_2} + H_2O = CH_3 \cdot COOH + NH_2OH$$

So hat z. B. Gabriel mit Hilfe dieser Reaktion, ausgehend von $\gamma$-Jodpropylphtalimid, indem er es mit Silbernitrit zu Nitropropylphtalimid umsetzte und dieses mit Salzsäure erwärmte, *β-Alanin* dargestellt[2]):

$$\underset{\text{Nitropropyl-phtalimid}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot NO_2} \xrightarrow[\text{rauch. Salzsäure}]{3\,H_2O} C_6H_4(COOH)_2 + \underset{\beta\text{-Alanin}}{H_2N \cdot CH_2CH_2 \cdot COOH} + NH_2OH$$

Bei sekundären Nitroverbindungen liefert diese Spaltung nur harzige Produkte, bei Nitromethan statt der zu erwartenden Ameisensäure Kohlenoxyd und Wasser.

Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt die Nitroverbindungen meist in komplizierterer Weise[3]).

**3.** Halogenierte Nitroketone hydroaromatischen Charakters, wie sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrachlor-p-Kresol, Tribrom-m-Xylenol und Dibrompseudokumol entstehen,

NO₂/CH₃-substituted ring structures (1: $NO_2$, $CH_3$; Cl, Cl; Cl, Cl; =O — 2: $NO_2$, $CH_3$; Br, Br; Br, $CH_3$; =O — 3: $NO_2$, $CH_3$; Br, $CH_3$; $CH_3$, Br; =O)

gehen beim Erhitzen für sich unter Entwicklung roter Stickoxyde oder auch beim Kochen mit Essigsäure in *Oxyketone* über[4]):

(1: HO, $CH_3$; Cl, Cl; Cl, Cl; =O — 2: $NO_2$, $CH_3$; Br, Br; Br, $CH_3$; =O — 3: HO, $CH_3$; Br, $CH_3$; $CH_3$, Br; =O)

**4.** Ein Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor findet bei der Diazotierung von Dinitro-o- und Dinitro-p-anisidin in salzsaurer Lösung statt, und zwar wird der zur Diazoniumgruppe orthoständige Nitrorest substituiert[5]):

$$C_6H_2\begin{cases}OCH_3\\NO_2\\NO_2\\NH_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_2\begin{cases}OCH_3\\NO_2\\NO_2 \quad HCl\\NH_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_2\begin{cases}OCH_3\\NO_2\\Cl\\N_2Cl\end{cases}$$

In anderen Fällen gelingt eine direkte Verdrängung durch Halogen. So erzeugt Brom aus Nitro-strychninsulfosäure zum Teil eine Brom-

---

[1]) Preibisch, J. pr. [2] 7, 480 (1873); 8, 316 (1874). — V. Meyer und Locher, A. 180, 163 (1876). — Vgl. Bamberger und Rüst, B. 35, 45 (1902).

[2]) S. Gabriel, B. 38, 1692 (1905).

[3]) Vgl. Worstall, Am. 22, 194 (1899). — Über Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl bei der Behandlung von 4-Nitroalizarin mit Schwefelsäure und den Ersatz von Nitrogruppen in der Anthrachinonreihe durch Hydroxyl vergleiche man 2. Bd. S. 970.

[4]) Zincke, B. 28, 3121 (1895); C. C. 1896, I, 427. — J. pr. Ch. [2] 56, 157; C. C. 1897, II, 940. — K. Auwers, B. 30, 755; C. C. 1897. I, 918.

[5]) R. Meldola und J. V. Eyre, P. Ch. S. 18, 160; C. C. 1902, II, 354.

sulfosäure [1]). Andere Beispiele finden sich in der Benzol- sowie in der Anthrachinon-reihe.

**5.** Diazotiert man die essigsaure Lösung der Dinitroanisidine, so wird die Nitrogruppe durch Hydroxyl ersetzt.

**6.** In der Antrachinonreihe ist auch Substituierung von Nitrogruppen durch Phenolreste ausgeführt worden [2]).

**7.** Eine allgemeine Methode der Eliminierung der Nitrogruppe besteht in der Reduktion derselben zur Aminogruppe, Diazotierung und Ersatz der Diazoniumgruppe durch Wasserstoff, Hydroxyl usw. Hierüber findet sich Eingehenderes im 2. Bd. S. 828 ff. sowie bei der Besprechung der quantitativen Bestimmung der Nitrogruppe S. 1188 dieses Kapitels.

**8.** Aromatische Polynitroverbindungen mit zwei benachbarten Nitrogruppen tauschen eine derselben leicht gegen Ammoniak- und Anilinreste aus [3]). So gibt o-Dinitrobenzol mit Ammoniak *o-Nitranilin*, mit Anilin *Nitrodiphenylamin*. Ähnlich entsteht aus 1,2,4-Trinitrobenzol und Ammoniak *2,4-Dinitranilin*, aus 1-Chlor-3-4-dinitrobenzol das *3-Chlor-6-nitroanilin*.

$$C_6H_3(NO_2)_{(1)}(NO_2)_{(2)}(NO_2)_{(4)} \rightarrow C_6H_3(NH_2)_{(1)}(NO_2)_{(2)}(NO_2)_{(4)};\quad C_6H_3(Cl)_{(1)}(NO_2)_{(3)}(NO_2)_{(4)} \longrightarrow C_6H_3(Cl)(NH_2)(NO_2)$$

1,2,4-Trinitrobenzol → 2,4-Dinitranilin; 1-Chlor-3-4-dinitrobenzol → 3-Chlor-6-nitranilin

Man vergleiche S. 1187 und 1188 des Kapitels.

**9.** Über Eliminierung der Nitrogruppe mit wässrigem Hydroxylamin vgl. die Literatur [3a]).

### b) Eliminierung der an Stickstoff gebundenen Nitrogruppe.

**1.** Leichter als die an Kohlenstoff gebundene läßt sich im allgemeinen die am Stickstoff haftende Nitrogruppe eliminieren, das heißt ein Nitramin oder Nitrimin sich denitrieren. Dazu dienen besonders Reduktionsmittel, die nur in einigen Fällen die Nitramine in Hydrazine verwandeln [4]), meistens aber glatt das entsprechende Amin ergeben. So führt Schwefelammonium sowohl o- wie p-Nitrophenylmethylnitramin in *Nitromethylanilin* [5]), das o-Nitro-p-tolylmethylnitramin in *Nitro-N-methyl-p-toluidin* über.

**Überführung von p-Nitrophenyl-methylnitramin in p-Nitromethylanilin.** 2 g p-Nitrophenylmethylnitramin werden in 50 ccm Alkohol gelöst; nach Zugabe von 15 ccm Ammoniak der Dichte 0,91 wird die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und eine halbe Stunde in einer Selterflasche im siedenden Wasser erhitzt. Nach dem Fällen mit Wasser, Absaugen, Waschen und Umkristallisieren aus Alkohol resultieren braungelbe Nadeln bezw. Prismen von Schmp. 152°. Sie bestehen aus p-Nitromethylanilin.

**2.** Aliphatische Methylnitramine lassen sich nach Franchimont und van Erp [6]) durch Alkalien in primäre Amine, salpetrige Säure und Ameisensäure zersetzen. Eine ähnliche Spaltung erleidet das Phenylmethylnitramin nach Bamberger. Sie ist nach ihm vielleicht durch folgende Gleichung auszudrücken [7]):

---

[1]) H. Leuchs und P. Boll, B. 43, 2362 (1910).
[2]) Man vergleiche D.R.P. 158531 der Elberfelder Farbenfabriken; C. C. 1905, I, 1517.
[3]) Vgl. G. Ponzio, G. 40, 153 (1910). [3a]) M. Kohn, M. 30, 397, (1909); 31, 745 (1910).
[4]) Vgl. Franchimont, Rec. 13, 314 (1894). — Thiele und Lachman, A. 288, 278 Anm. 25 (1895). [5]) Pinnow und Oesterreich, B. 31, 2926 (1898).
[6]) Franchimont und van Erp, Rec. 14, 235 (1895).
[7]) E. Bamberger, B. 30, 1251 (1897).

$$C_6H_5 \cdot N\begin{smallmatrix}CH_3\\NO_2\end{smallmatrix} = NO_2H + C_6H_5 \cdot N : CH_2 \longrightarrow C_6H_5 - NH_2$$

Einzelne Nitramine erweisen sich als recht beständig. So bleibt das Phenylnitramin nach Bamberger selbst bei mehrtägigem Kochen mit ca. 10-prozentiger Natronlauge nahezu unverändert, während es Mineralsäuren gegenüber überaus empfindlich ist. Durch letztere wird zwar die Nitrogruppe vom Stickstoff entfernt, indessen in den Kern umgelagert, so daß o- und p-Nitranilin entsteht. Durch Steigerung der Temperatur kann man das Phenylnitramin aber auch mit Alkali denitrieren. Es entsteht dabei neben Anilin auch Ammoniak [1]).

**3.** Unter Umständen läßt sich ein Nitramin durch Erhitzen mit Phenol denitrieren. So hat van Romburgh [2]) gezeigt, daß beim Kochen der von ihm entdeckten nitrierten aromatischen Nitramine mit Phenol die an Stickstoff gebundene Nitrogruppe glatt durch Wasserstoff ersetzt wird. Diese Denitrierungsmethode wird manchmal etwas modifiziert angewandt, indem man konzentrierte Schwefelsäure zusetzt oder dergleichen.

**Überführung von Trinitro-tolylmethylnitramin in Trinitro-methyltoluidin.** 2 g des Nitramins und 2 g Phenol werden in 15 ccm Amylalkohol gelöst, mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 6 Stunden auf dem Sandbade in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird scharf abgesaugt, zweimal mit wenig Alkohol gewaschen, abgepreßt und einmal aus Äther, dann aus Alkohol umkristallisiert. Orangefarbene wollige Nadeln vom Schmp. 129,5—130°. Ausbeute 0,97 g.

Besonders gut gelingt die Denitrierung von Nitraminen der Anthrachinonreihe [3]).

**Überführung von 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon in 3-Nitro-2-aminoanthrachinon**

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}C_6H_2\begin{smallmatrix}NHNO_2\\NO_2\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}C_6H_2\begin{smallmatrix}NH_2\\NO_2\end{smallmatrix}.$$

1 T. 3-Nitro-2-aminoanthrachinon wird portionenweise im Laufe von etwa 10 Minuten ohne Kühlung in eine gut turbinierte Lösung von 1 Teil Phenol in 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, wobei sich die Flüssigkeit schwach erwärmt und dunkelbraunrot färbt. Nach dreistündigem Turbinieren — die Denitrierung ist schon nach einer Stunde so gut wie beendet — wird in Wasser gegossen, filtriert, der Niederschlag zur Entfernung von gebildetem Nitrophenol mit kaltem Alkohol aufgeschlemmt, wieder filtriert und getrocknet. Das Produkt ist rein, die Ausbeute so gut wie quantitativ.

**4.** Etwas weniger glatt als durch Erhitzen mit nitrierbaren Substanzen, die die abgespaltene Nitrogruppe aufzunehmen vermögen, wie z. B. mit Phenol, Cumol, Aminoanthrachinonen usw. läßt sich die Nitrogruppe aus Nitraminen der Anthrachinonreihe durch Erhitzen mit indifferenten Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffen, Nitrobenzol u. ähnl.) ablösen [4]). Bisweilen führt auch die Einwirkung von siedender alkoholischer Salzsäure zum Ziel. Z. B. beim Tetrabrom-1,5-Dinitraminoanthrachinon.

**5.** *Die Isonitraminverbindungen — nach W. Traube Nitrosohydroxylaminverbindungen [5]) — sind keine wahren Nitroverbindungen und daher hier nicht behandelt.*

---

[1]) Bamberger und Landsteiner, B. 26, 490 (1893).

[2]) P. van Romburgh, Rec. 5, 240 (1886). — Siehe auch K. H. Mertens, B. 19, 2126 (1886). — P. van Romburgh, B. 29, 1015 (1896). — Joh. Pinnow, B. 30, 838 (1897).

[3]) R. Scholl, B. 37, 4434, 4438 (1904). — Siehe aber auch daselbst 4440.

[4]) D.R.P. 148109 der Badischen. Vgl. D.R.P. 146848.

[5]) W. Traube, A. 300, 86 (1898).

6. Die Nitrimine zeigen Alkalien gegenüber ein verschiedenes Verhalten [1]. *Pinakolin-nitrimin* [2]) ist, abgesehen von der Salzbildung, gegen Alkali recht beständig. *Kamphernitrimin* [3]) und *Fenchonnitrimin* [4]) werden durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von $NO_2$ in Imine verwandelt; Mesitylnitrimin zerfällt mit Kalilauge in Mesityloxim und salpetrige Säure [5]). Nach Scholl [6]) steht die Zersetzung der Nitrimine in Imine und salpetrige Säure — vergleichbar der normalen Verseifung eines Säureamids — in Übereinstimmung mit dem Verhalten der sekundären Nitramine. Dimethylnitramin $(CH_3)_2N \cdot NO_2$, z. B. gibt mit Alkalilauge zersetzt nur etwa 1 % des bei „normaler" Verseifung zu erwartenden *Dimethylamins*, der Hauptsache nach aber *Monomethylamin*. Formaldehyd und salpetrige Säure. Da diese Hauptspaltung sehr an den Zerfall der β-Dialkylhydroxylamine z. B. des β-Diäthylhydroxylamins in *Äthylamin* und *Acetaldehyd* [7]) erinnert, nimmt Scholl an, auch das Dimethylamin zerfalle zunächst in salpetrige Säure und *β-Dimethylhydroxylamin*, dieses dann weiter in Methylamin und Formaldehyd:

$$(CH_3)_2N \cdot NO_2 + H_2O = NO_2H + (CH_3)_2NOH \longrightarrow CH_3NH_2 + CH_2O$$

Ist diese Annahme richtig, so verhalten sich also die Nitrimine Alkalien gegenüber normal d. h. wie die sekundären Nitramine indem sie entweder die Iminspaltung oder die Oximspaltung erleiden.

Durch Reduktionsmittel werden die Nitrimine im allgemeinen leicht unter Abspaltung eines Atoms Stickstoff zersetzt. In besonders günstigen Fällen lassen sie sich aber wie die Nitramine zu Hydrazinderivaten reduzieren [8]).

---

[1]) Vgl. Scholl, A. 345, 364 (1906).

[2]) Scholl und Born, B. 28, 1364 (1895). — Scholl, A. 338, 20 (1905).

[3]) Mahla und Tiemann, B. 29, 2811 (1896). [4]) Mahla und Tiemann, B. 29, 2818 (1896). [5]) Harries, A. 319, 232 (1901); vgl. Scholl, A. 338, 2 (1905).

[6]) Scholl, A. 345, 364 (1906). [7]) Dunstan u. Goulding, P. Ch. S. 15, 58 (1899).

[8]) Scholl, A. 345, 367 (1906). — Vgl. Harries, A. 319, 233 (1901).

# Aminogruppe und Iminogruppe

bearbeitet von

**Dr. J. Houben,** Privatdozent an der Universität Berlin.

## Einleitung.

**Unter „Aminogruppe“ ist im folgenden der einwertige Ammoniakrest $NH_2$ — verstanden.** Der zweiwertige Rest NH $<$ wird als **Iminogruppe** bezeichnet.

*Ist die Aminogruppe an ein „Alkyl“ oder „Aryl“ gebunden,* so sprechen wir von **Alkylaminen** und **Arylaminen,** fassen auch wohl beide Klassen, wenn es auf eine Gegenüberstellung derselben nicht abgesehen ist, unter dem älteren und länger eingebürgerten Namen Alkylamine zusammen.

*Verbindet sich die Aminogruppe mit einem „Acyl“* (Säurerest), z. B. mit Formyl HCO —, Acetyl $CH_3 \cdot CO$ —, oder einem Sulfosäurerest $R \cdot SO_2$ — usw., so entstehen **Säureamide.** Vgl. 2. Bd. 579.

*Die Iminogruppe führt, je nachdem sie an zwei Alkyle, oder Acyle, oder an ein Alkyl und ein Acyl gebunden ist,* zu **Dialkylaminen** (I), **Säureimiden** (II) oder **Säurealkylamiden** (III):

$$\underset{\text{I}}{NH\begin{array}{l}\diagup C_2H_5\\ \diagdown C_2H_5\end{array}} \qquad \underset{\text{II}}{NH\begin{array}{l}\diagup COR\\ \diagdown COR\end{array} \text{ bez. } NH\begin{array}{l}\diagup CO\cdot R\\ \diagdown CO\cdot R\end{array}} \qquad \underset{\text{III}}{NH\begin{array}{l}\diagup C_2H_5\\ \diagdown CO\cdot R\end{array}}$$

Die erschöpfende Behandlung des reichhaltigen Materials ist bei dem zur Verfügung stehenden Raume auch nicht annähernd möglich gewesen. Namentlich konnten von den zahlreichen Reaktionen der Aminokörper nur eine beschränkte Zahl allgemeinerer Umsetzungen gebracht werden. Es wurde größerer Wert darauf gelegt, das Behandelte mit einiger Ausführlichkeit zu bringen, als möglichst vieles nur oberflächlich zu streifen.

Über die durch *Emil Fischers* Arbeiten zu so großer Bedeutung gelangten **Aminosäuren** und **Polypeptide** vgl. 2. Bd. S. 890ff. und S. 919ff.

**Nitramine** und **Nitrimine** sind 2. Bd. S. 1168ff. besprochen.

## Allgemeines.

*Zur Darstellung von Aminoverbindungen dient vor allem das Ammoniak als solches oder in Lösung.*

### Darstellung und Anwendung des Ammoniaks.

a) Gasförmiges Ammoniak gewinnt man bequem durch Erwärmen wäßriger Ammoniaklösung oder aus der Bombe. Man trocknet das Gas am besten mit Hilfe von Natronkalk oder Ätzkali.

b) Flüssiges Ammoniak — das in Stahlbomben käuflich ist — erhält man durch Abkühlen des Gases unter — 38,5° (den Siedepunkt des Ammoniaks bei 760 mm Druck). Man bedient sich dazu eines Gemisches von Äther und fester Kohlensäure oder von flüssiger Luft und Alkohol. Einer Bombe in flüssigem Zustande entnommen, hält sich das Ammoniak in einem Dewar-Zylinder eine Zeitlang flüssig.

**Soll flüssiges Ammoniak längere Zeit auf eine Substanz einwirken,** so bringt man es in einem Einschmelzrohr von gutem Glase und von nicht mehr als 15 mm lichter Weite mit derselben zusammen, indem man zunächst die Substanz einfüllt, das Rohr etwas unterhalb der Öffnung verjüngt und mit einem der oben genannten Kältegemische abkühlt. Dann leitet man das trockene Gas durch eine lange Kapillare ein. Hat sich eine genügende Menge verflüssigt, so bringt man das Ammoniak zum Erstarren, indem man das Rohr in flüssige Luft eintaucht. Dann schmilzt man an der verjüngten Stelle zu, nimmt das Rohr aus der flüssigen Luft erst nach vollständiger Abkühlung hinter einer starken gläsernen Schutzwand und mit einem Schutzhelm versehen heraus und wartet, bis der Inhalt bei —75° wieder flüssig geworden ist oder taut das Ammoniak durch die Handwärme der behandschuhten Hand vorsichtig von oben nach unten auf. Wird das Ammoniak zuerst unten flüssig, so besteht Gefahr, daß der feste Anteil durch den Gasdruck nach oben geschleudert und das Rohr gesprengt wird. Man bringt nun das Rohr in eine zuschraubbare Eisenröhre und läßt die Reaktion sich unter den geeigneten Bedingungen vollziehen, kühlt dann wieder mit flüssiger Luft und nimmt nach vollständiger Abkühlung unter den erwähnten Schutzmaßregeln das Glasrohr aus der Eisenröhre heraus. Man überzeugt sich, daß das Ammoniak gefroren ist — andernfalls stellt man von neuem in flüssige Luft ein — feilt die Kapillare an und bricht sie ab. Man läßt nun — ev. nach Absprengen der Spitze — im Abzug stehen, bis alles Ammoniak verdunstet ist[1]).

Lösungsmittel für Ammoniak sind z. B. Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol, Terpentinöl.

**1.** Folgende Tabelle gibt Aufschluß über die spezifischen Gewichte und Gehalte wäßriger Ammoniaklösungen[2]).

| Sp. Gew. bei 15° | Gewichtsprozent $NH_3$ | Gramm $NH_3$ in einem Liter bei 15° | Sp. Gew. bei 15° | Gewichtsprozent $NH_3$ | Gramm $NH_3$ in einem Liter bei 15° |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.000 | 0.00 | 0.0 | 0.986 | 3.30 | 32.5 |
| 0.998 | 0.45 | 4.5 | 0.984 | 3.80 | 37.4 |
| 0.996 | 0.91 | 9.1 | 0.982 | 4.30 | 42.2 |
| 0.994 | 1.37 | 13.6 | 0.980 | 4.80 | 47.0 |
| 0.992 | 1.84 | 18.2 | 0.978 | 5.30 | 51.8 |
| 0.990 | 2.31 | 22.9 | 0.976 | 5.80 | 56.6 |
| 0.988 | 2.80 | 27.7 | 0.974 | 6.30 | 61.4 |

[1]) Vgl. E. Friedmann und Kempf, Abderhaldens Handbuch S. 1099.
[2]) Lunge und Wiernick, Z. f. ang. Ch. 1889, 183.

| Spez. Gew. bei 15° | Gewichts-prozent $NH_2$ | Gramm $NH_3$ in einem Liter bei 15° | Spez. Gew. bei 15° | Gewichts-prozent $NH_3$ | Gramm $NH_3$ in einem Liter bei 15° |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.972 | 6.80 | 66.1 | 0.926 | 19.87 | 184.2 |
| 0.970 | 7.31 | 70.9 | 0.924 | 20.49 | 189.3 |
| 0.968 | 7.82 | 75.7 | 0.922 | 21.12 | 194.7 |
| 0.966 | 8.33 | 80.5 | 0.920 | 21.75 | 200.1 |
| 0.964 | 8.84 | 85.2 | 0.918 | 22.39 | 205.6 |
| 0.662 | 9.35 | 89.9 | 0.916 | 23.03 | 210.9 |
| 0.960 | 9.91 | 95.1 | 0.914 | 23.68 | 216.3 |
| 0.958 | 10.47 | 100.3 | 0.912 | 24.33 | 221.9 |
| 0.956 | 11.03 | 105.4 | 0.910 | 24.99 | 227.4 |
| 0.954 | 11.60 | 110.7 | 0.908 | 25.65 | 232.9 |
| 0.952 | 12.17 | 115.9 | 0.906 | 26.31 | 238.3 |
| 0.950 | 12.74 | 121.0 | 0.904 | 26.98 | 243.9 |
| 0.948 | 13.31 | 126.2 | 0.902 | 27.65 | 249.4 |
| 0.946 | 13.88 | 131.3 | 0.900 | 28.33 | 255.0 |
| 0.944 | 14.46 | 136.5 | 0.898 | 29.01 | 260.5 |
| 0.942 | 15.04 | 141.7 | 0.896 | 29.69 | 266.0 |
| 0.940 | 15.63 | 146.9 | 0.894 | 30.37 | 271.5 |
| 0.938 | 16.22 | 152.1 | 0.892 | 31.05 | 277.0 |
| 0.936 | 16.82 | 157.4 | 0.890 | 31.75 | 282.6 |
| 0.934 | 17.42 | 162.7 | 0.888 | 32.50 | 288.6 |
| 0.932 | 18.03 | 168.1 | 0.886 | 33.25 | 294.6 |
| 0.930 | 18.64 | 173.4 | 0.884 | 34.10 | 301.4 |
| 0.928 | 19.25 | 178.6 | 0.882 | 34.95 | 308.3 |

2. In Kali- oder Natronlauge ist das Ammoniakgas weit schwerer löslich als in Wasser. Gesättigte Kalilauge löst nur 1% $NH_3$ auf. Anwesenheit von Chlorammonium verringert ebenfalls die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser, nicht aber die Anwesenheit von Ammonium- oder Natriumnitrat[1]).

3. Nächst dem wäßrigen spielt äthylalkoholisches Ammoniak bei der Einführung der Aminogruppe eine große Rolle. In Alkohol löst sich das Gas weit weniger als in Wasser. Die folgende Tabelle gibt einige Daten[2]):

| | Stärke des Alkohols | 100% | 96% | 90% | 80% | 70% | 60% | 50% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | $NH_3$ — Gewicht pro Liter Lös. | 130.5 | 146 | 173 | 206.5 | — | 246 | 304.5 |
| | Spezifisches Gewicht | 0.782 | 0.783 | 0.800 | 0.808 | — | 0.830 | 0.835 |
| 10° | $NH_3$ — Gewicht pro Liter Lös. | 108.5 | 120 | 137.5 | 167 | — | 198.25 | 227 |
| | Spezifisches Gewicht | 0.787 | 0.803 | 0.794 | 0.800 | — | 0.831 | 0.850 |
| 20° | $NH_3$ — Gewicht pro Liter Lös. | 75 | 97.5 | 102 | 119.75 | 137.5 | 152.5 | 182,7 |
| | Spezifisches Gewicht | 0.791 | 0.788 | 0.795 | 0.821 | 0.829 | 0.842 | 0.869 |
| 30° | $NH_3$ — Gewicht pro Liter Lös. | 51,5 | 74 | 77 | 81.75 | 100.3 | 129.5 | 152 |
| | Spezifisches Gewicht | 0.798 | 0.791 | 0.796 | 0.826 | — | 0.846 | 0.883 |

[1]) F. A. Raoult, A. chim. [5] 1, 262 (1874).

[2]) Delépine, J. Pharm. [5] 25, 496; C. 1892, II, 31.

Zu etwas anderen Resultaten kommt de Bruyn[1]) für absoluten Alkohol:

| Temperatur | % $NH_3$ | Gewichtsprozente $NH_3$ pro 100 Teile Alkohol |
|---|---|---|
| 0° | 19.7 | 24.5 |
| 6° | 17.1 | 20.6 |
| 11.7° | 14.1 | 16.4 |
| 14.7° | 13.2 | 15.2 |
| 17° | 12.6 | 14.7 |
| 22° | 10.9 | 12.2 |
| 28.4° | 9.2 | 10.1 |

**4.** Stärker als in Alkohol löst sich Ammoniakgas in Methylalkohol. Die Löslichkeit in absolutem Methylalkohol gibt folgende Tabelle[2]) wieder:

| Temperatur | % $NH_3$ | Gewichtsprozente $NH_3$ pro 100 Teile Holzgeist |
|---|---|---|
| 0° | 29.3 | 41.5 |
| 6° | 26.0 | 35.2 |
| 11.7° | 23.5 | 30.7 |
| 14.7° | 21.8 | 27.9 |
| 17° | 20.8 | 26.3 |
| 22° | 18.3 | 22.4 |
| 28.4° | 14.8 | 17.4 |

**5.** Auch Terpentinöl löst Ammoniak beträchtlich. 1 Volumen nimmt bei 16° 7.5 Volume Ammoniakgas auf.

# A. Einführung der Amino- und Iminogruppe.

## I. Direkte Einführung der Amino- und Iminogruppe.

### 1. Ersatz von Wasserstoff durch die Aminogruppe.

*Der Ersatz von Wasserstoff durch die $NH_2$-Gruppe kann auf direktem Wege verhältnismäßig selten ausgeführt werden.* Immerhin gibt es eine Anzahl von Fällen, in denen eine derartige direkte Substitution sich verwirklichen läßt.

**a)** *In der Klasse der aromatischen Nitroverbindungen sind mit Hilfe des Hydroxylamins* hauptsächlich durch J. Meisenheimer und seine Schüler eine Anzahl direkter Substitutionen von Wasserstoff durch die Aminogruppe ausgeführt worden. So entsteht aus 1-Nitronaphtalin und Hydroxylamin das 1-Nitro-4-naphtylamin[3]), aus 2-Nitronaphtalin das 2-Nitro-1-naphtylamin[4]). In der Benzolreihe wurden derartige amidierende Wirkungen des Hydroxylamins bis jetzt nur bei Di- bez. Trinitroderivaten beobachtet: m-Dinitrobenzol

[1]) L. de Bruyn, R. 11, 127 (1892). [2]) L. de Bruyn, R. 11, 127 (1892).
[3]) Angeli, C. 1899, II, 371. — G. 31, 27 (1901).
[4]) J. Meisenheimer und E. Patzig, B. 39, 2541 (1906).

liefert ein Gemisch von 2,4-Dinitroanilin und m-Dinitro-m-phenylendiamin. 2,4-Dinitroanilin läßt sich mit Hydroxylamin leicht in m-Dinitro-m-phenylendiamin, 2,6-Dinitrotoluol weniger glatt in 2,6-Dinitro-3-toluidin verwandeln [1]). Aus dem 1,3,5-Trinitrobenzol entsteht mit Hydroxylamin das Pikramid [2]):

$$NO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NO_2 \xrightarrow{NH_2OH} NO_2 \cdot C_6H_2(NH_2)(NO_2) \cdot NO_2$$

1,3,5-Trinitrobenzol — Pikramid

In allen diesen Fällen tritt die Aminogruppe in o- oder in p-Stellung zu einer vorhandenen Nitrogruppe. Es findet also hier eine Ausnahme von der Substitutionsregel statt, wonach die Nitrogruppe neu eintretende Substituenten unabhängig von deren Natur in m-Stellung lenkt.

**Darstellung von m-Dinitro-m-phenylendiamin aus m-Dinitrobenzol** [3]). Eine kaltgesättigte Lösung von 1 Teil m-Dinitrobenzol in Alkohol wird mit einer alkoholischen aus 1 Teil Hydroxylaminchlorhydrat mit Natriumäthylat bereiteten filtrierten Hydroxylaminlösung, die überschüssiges Natriumäthylat enthält, vermischt, das sich ausscheidende Natriumsalz durch Zusatz von wenig Wasser eben in Lösung gebracht und stark abgekühlt. Nach einer halben Stunde ist die Kristallabscheidung beendet. Man saugt ab und fällt den Rest mit Wasser aus. Die Ausbeute beträgt 90%. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man reines m-Dinitro-m-phenylendiamin vom Schmelzpunkt 253—254° in orangegelben filzigen Nädelchen, die in Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich sind.

**Darstellung von 2-Nitro-1-naphtylamin aus 2-Nitronaphtalin** [4]). 2 g 2-Nitronaphtalin und 5 g Hydroxylaminchlorhydrat werden zusammen in 110 ccm Alkohol gelöst, nach dem Erkalten auf 30° mit 50 ccm methylalkoholischem Kali versetzt, die alkoholische Lösung nach einigen Minuten mit dem halben Volumen Wasser verdünnt und die rote Flüssigkeit zehn Stunden sich selbst überlassen. Viel Wasser fällt nach dieser Zeit einen roten Niederschlag, der bei 143° schmilzt und nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol scharf den richtigen Schmelzpunkt 144° des 2-Nitro-1-naphtylamins zeigt. Die Ausbeute beträgt bis zu 80%.

Läßt man die Reaktionsflüssigkeit zu lange stehen, so tritt Umwandlung des bereits gebildeten Amins in das Natriumsalz des 2-Nitro-1-naphtols ein, welches aus der alkalischen Mutterlauge leicht in bei 128° schmelzenden gelben Nadeln isoliert werden kann.

**b)** *Eine von F. Sachs aufgefundene Methode bedient sich des Natriumamids* und hat sowohl in der Naphtalin- wie in der Anthrachinonreihe sich anwenden lassen [5]).

Über **Darstellung von Natriumamid** s. 2. Bd. 1050.

Sowohl α- wie β-Naphtol ersetzen, mit Natriumamid geschmolzen, bei 205—235° ein Wasserstoffatom durch den Ammoniakrest, indem sie in 1,5- bez. 2,5-Aminonaphtol übergehen:

$$C_{10}H_7OH \longrightarrow C_{10}H_6(OH)(NH_2) \quad ; \quad C_{10}H_7 \cdot OH \longrightarrow C_{10}H_6(NH_2) \cdot OH$$

α-Naphtol — 1,5-Amidonaphtol ; β-Naphtol — 2,5-Amidonaphtol

---

[1]) J. Meisenheimer und E. Patzig, B. 39, 2534 (1906).

[2]) J. Meisenheimer und E. Patzig, B. 39, 2534 (1906). — Vgl. O. W. Schultze, B. 29, 2287 (1896).

[3]) J. Meisenheimer und E. Patzig, B. 39, 2538 (1906).

[4]) J. Meisenheimer und E. Patzig, B. 39, 2541 (1906).

[5]) F. Sachs, B. 39, 3006 (1906).

Ebenso liefert das α-Naphtylamin mit Natriumamid 1,5-Naphtylendiamin, das β-Naphtylamin 2,5-Naphtylendiamin:

$NH_2$ ... → $NH_2$ ... $NH_2$ ; ... $\cdot NH_2$ → ... $\cdot NH_2$ ... $NH_2$

α-Naphtylamin 1,5-Naphtylendiamin β-Naphtylamin 2,5-Naphtylendiamin

c) *Am überraschendsten ist, daß man auch im Naphtalin selbst nach der Sachsschen Methode durch Verschmelzen mit Natriumamid bei Gegenwart von Phenol sowohl ein wie zwei Wasserstoffatome durch Amingruppen zu ersetzen vermag.* Es entstehen 1-Naphtylamin und 1,5-Naphtylendiamin:

$NH_2$ ... ← $\frac{NH_2Na}{C_6H_5OH}$ ... $\frac{NH_2Na}{C_6H_5OH}$ → $NH_2$ ... $NH_2$

1-Naphtylamin Naphtalin 1,5-Naphtylendiamin

Das Phenol wird bei dieser Reaktion zu Benzol reduziert[1]).

Über den Ersatz von Hydroxyl und der Sulfosäuregruppe mit Hilfe von Natriumamid vergleiche man 2. Bd. 769, 1049.

## 2. Ersatz von Halogen durch die Aminogruppe.

### a) Mit Ammoniak, Ammoniaksalzen und Metallammonium.

Die Methode der Umsetzung halogenhaltiger Verbindungen mit Ammoniak ist wohl die wichtigste zur Einführung der Aminogruppe in organische Verbindungen.

Nicht jede halogenhaltige Verbindung tauscht ihr Halogen bei der Behandlung mit Ammoniak gegen den Aminrest aus. Namentlich im Benzolkern haftendes Halogen erweist sich, wenn es nicht durch geeignete Substituenten oder Katalysatoren beeinflußt ist, als ungeeignet.

Die Halogenalkyle der Fettgruppe und auch arylierte Halogenalkyle sind jedoch ganz allgemein zum Austausch ihres Halogens gegen den Ammoniakrest geeignet. A. W. Hofmann hat dies in einer Reihe von Abhandlungen gezeigt[2]).

**1.** Alkoholisches oder auch wäßriges Ammoniak bildet mit Halogenalkylen zunächst halogenwasserstoffsaure Alkylamine:

$$NH_3 + Hal \cdot R = R \cdot NH_2,\ Hal \cdot H.$$

In zweiter Phase entsteht aus dem gebildeten Alkylaminsalz ein Dialkylaminsalz, indem überschüssiges Ammoniak das Alkylamin in Freiheit setzt und dieses nun mit einer neuen Menge Halogenalkyl reagiert:

$$R \cdot NH_2,\ H \cdot Hal + NH_3 = R \cdot NH_2 + NH_4 \cdot Hal;$$
$$R \cdot NH_2 + Hal \cdot R = R_2NH,\ H \cdot Hal.$$

[1]) F. Sachs, B. 39, 3023 (1906).

[2]) A. W. Hofmann, A. 73, 91 (1850); 74, 159 (1850); 78, 253 (1851); 79, 16 (1851). — Über die Theorie der Reaktion: Malbot, A. ch. [6] 13, 451 (1888).

Ähnlich vollzieht sich die Bildung eines tertiären Amins:

$$R_2NH,\ H\,Hal + NH_3 = R_2NH + NH_4 \cdot Hal;$$
$$R_2NH + Hal \cdot R = R_3N,\ H \cdot Hal.$$

Das tertiäre Amin schließlich vermag eine Molekel Halogenalkyl unter Bildung des Salzes einer quartären Ammoniumbase zu addieren:

$$R_3N + Hal \cdot R = R_4N \cdot Hal.$$

Bei der Umsetzung primärer Halogenalkyle mit Ammoniak erhält man infolge der vorstehend skizzierten Vorgänge gewöhnlich Gemische von primären, sekundären, tertiären und quartären Verbindungen. Je nach den Versuchsbedingungen — Lösungsmittel, Temperatur, Konstitution des Halogenalkyls usw. — erhält man vorwiegend die eine oder die andere Verbindung. Obschon die Basizität der Amine mit der Zahl der eingeführten Alkyle wächst und die des Ammoniaks übertrifft, vermag letzteres, wenn im Überschusse vorhanden, doch die Alkylaminsalze zu zerlegen und damit die Vorbedingung für den Eintritt einer weiteren Alkylgruppe zu schaffen.

Zur Darstellung bestimmter Amine ist die vorstehende Methode also nur in Verbindung mit geeigneten Trennungsmethoden zu verwenden. (Siehe Trennung primärer, sekundärer, tertiärer und quartärer Basen voneinander in diesem Abschnitt unter **B** IV. S. 1293.)

Statt des Ammoniaks kann man natürlich auch fertiges Alkylamin mit dem Halogenalkyl umsetzen und so gemischte Basen erzielen. (Siehe Alkylierung der Amine S. 1267.)

$$R \cdot NH_2 + R_1Hal = {R \atop R_1}\!\!>\!NH \cdot H\,Hal.$$

Die Halogenalkyle können durch andere Mineralsäureester ersetzt werden, besonders durch Alkylsulfate (s. S. 1267).

Tertiäre Alkyljodide, $R_3C \cdot J$, reagieren mit Ammoniak unter Bildung von Olefinen und Abspaltung von Jodwasserstoff.

2. Nach Lebeau[1]) erhält man durch Umsetzung von Halogenalkylen mit Metallammoniumverbindungen in flüssigem Ammoniak bei $-40^0$ primäre Amine neben Paraffinen. Die Umsetzung entspricht den Gleichungen:

$$\underset{\text{Chlormethyl}}{CH_3Cl} + \underset{\text{Natriumammonium}}{2\,NH_3Na} = \underset{\text{Methan}}{CH_4} + \underset{\text{Natriumamid}}{NH_2 \cdot Na} + NaCl + NH_3$$

$$CH_3Cl + NH_2Na = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3NH_2} + NaCl.$$

3. Recht allgemein läßt sich das Halogen der Säurechloride, -bromide und -jodide sowohl in der Fett- wie in der Benzolreihe durch den Ammoniakrest ersetzen:

$$R \cdot COCl + NH_3 = R \cdot CO \cdot NH_2 + HCl.$$

Man verwendet zu dieser Umsetzung Lösungen des Ammoniaks in Äther, Chloroform usw. oder leitet in die Äther-, Chloroform- usw. Lösung des Säurechlorids trockenes Ammoniak ein. Da die Umsetzung meistens eine sehr

[1]) P. Lebeau, C. r. 140, 1042, 1264 (1905). — Chablay, C. r. 140, 1262 (1905).

energische und exotherme ist, muß gewöhnlich mit sorgfältiger Kühlung gearbeitet werden.

In einigen Fällen ist zur Vermeidung von Nebenprodukten darauf zu achten, daß das Säurechlorid langsam in die Ammoniaklösung eingetropft wird. Beim umgekehrten Verfahren — Eintropfen der Ammoniak- in die Säurechloridlösung oder Einleiten von Ammoniak — besteht unter Umständen die Gefahr der Bildung eines diarylierten Ammoniaks:

$$R \cdot COCl + 2\,NH_3 = R \cdot CONH_2 + ClH \cdot NH_4$$
$$R \cdot COCl + R \cdot CONH_2 = (R \cdot CO)_2NH + HCl.$$

An Stelle des Ammoniaks bedient man sich auch des Ammoniumkarbonats, z. B. zur Darstellung des Benzamids aus Benzoylchlorid (siehe S. 579) [1]).

Wie das Ammoniak zu Säureamiden, so führen Alkylamine zu den entsprechenden N-alkylierten Säureamiden:

$$R \cdot COCl + R_1NH_2 = R \cdot CONH \cdot R_1 + HCl.$$

4. Halogenpurine sind nach E. Fischer [2]) ganz allgemein befähigt, bei höherer Temperatur sowohl mit alkoholischem wie mit wäßrigem Ammoniak ihr Halogen gegen $NH_2$ auszutauschen. So liefert das 8-Brom-Kaffeïn mit alkoholischem Ammoniak bei 130° 8-Amino-Kaffeïn:

```
CH3 · N — CO   CH3                       CH3 · N — CO   CH3
      |     |    ·                             |     |     ·
     CO    C — N\                             CO    C — N\
      |     ||     >C · Br      ——→            |     ||      >C · NH2
CH3 · N  — C — N//                        CH3 · N  — C — N//
      8-Bromkaffeïn                              8-Aminokaffeïn
```

**Umwandlung von 8-Brom- in 8-Aminokaffeïn** [3]). 2 Teile 8-Bromkaffeïn werden mit 20 Teilen konzentriertem alkoholischem Ammoniak sechs bis acht Stunden auf 130° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete 8-Aminokaffeïn zum größten Teile in feinen Nadeln ab. Dieselben werden abfiltriert, zur Entfernung von Bromammonium mit Wasser gewaschen und aus heißer Essigsäure umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 360°.

In ganz ähnlicher Weise läßt sich das 8-Chlortheophyllin in 8-Aminotheophyllin überführen:

```
CH3 · N — CO                              CH3 · N — CO
      |     |                                   |     |
     CO    C — NH\                             CO    C — NH\
      |     ||      >C · Cl     ——→             |     ||      >C · NH2
CH3 · N  — C  —  N//                      CH3 · N  — C — N//
      8-Chlortheophyllin                        8-Aminotheophyllin
```

**Überführung von 8-Chlortheophyllin in 8-Aminotheophyllin** [4]). 1 Teil Chlortheophyllin wird mit 10 Volumteilen alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden auf 150—155° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Aminotheophyllin nahezu rein als feinkristallinischer, farbloser Niederschlag ausgeschieden. Zur Trennung von noch etwas unveränderter Chlorverbindung wird der filtrierte Niederschlag mit heißer Salzsäure ausgelaugt. Das Filtrat scheidet beim Erkalten das salzsaure Aminotheophyllin in Nadeln aus. Durch Übergießen mit Wasser wird das Salz sofort in Salzsäure und reines Aminotheophyllin zerlegt.

5. In einigen aromatischen Verbindungen ist auch im Kern haftendes Chlor zum Austausch gegen den Ammoniak-

---

[1]) Hier finden sich auch Literaturangaben.
[2]) E. Fischer, B. 32, 459 (1899). [3]) E. Fischer, A. 215, 265 (1882).
[4]) D.R.P. 156900 (1903; C. F. Boehringer u. Söhne, Waldhof). — A. Winther, Zus. der Patente auf dem Geb. der org. Chemie Bd. I, S. 1113 (Gießen, 1908). — C. 1905, I, 59.

rest fähig, so im o-p-Dinitrochlor- oder -brom-benzol, im Trinitrochlorbenzol usw. [1]):

$$\text{Cl} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \text{ (Trinitrochlorbenzol)} \xrightarrow{NH_3} NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \text{ (Pikramid)}$$

Amine von geringer Basizität, wie Diphenylamin, setzen sich erst beim Erwärmen und weniger glatt um als das Ammoniak. Stark basische Amine reagieren dagegen schon in der Kälte.

**6.** Reaktionsträges Halogen aromatischer Verbindungen kann oft durch „Naturkupfer C" (Kupferbronze) oder Kupfersalze, wie Kupferjodür, Kupferchlorür, Kupfervitriol usw. reaktiv und zum Austausch gegen Ammoniak- und Aminreste geeignet gemacht werden [2]). Das Kupfer und seine Salze wirken als Katalysatoren. So vermag man p-Dichlorbenzol in p-Phenylendiamin überzuführen [3]), ebenso auch das p-Chloranilin [4]).

$$\underset{\text{p-Dichlorbenzol}}{Cl \cdot C_6H_4 \cdot Cl} \longrightarrow \underset{\text{p-Phenylendiamin}}{NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} \longleftarrow \underset{\text{p-Chloranilin}}{NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl}$$

**Darstellung von p-Phenylendiamin aus p-Dichlorbenzol** [5]). 100 Teile Dichlorbenzol werden mit 750 Teilen Ammoniak und 20 Teilen Kupfervitriol etwa 20 Stunden im Autoklaven auf 170—180° und schließlich auf 200° erhitzt und dann das überschüssige Ammoniak abdestilliert. Das p-Phenylendiamin wird in Form des Chlorhydrats oder des Sulfats oder als freie Base isoliert.

Ähnlich kann die *o-Chlorbenzoësäure* in *Anthranilsäure* und Alkylanthranilsäuren verwandelt werden [6]):

$$\underset{\text{o-chlorbenzoësaures Kalium}}{C_6H_4(Cl)(COOK)} \xrightarrow[\text{Naturkupfer}]{CH_3NH_2} \underset{\text{N-methylanthranilsaures Kalium}}{C_6H_4(NH \cdot CH_3)(COOK)}$$

**Darstellung von Methylanthranilsäure aus o-Chlorbenzoësäure und Methylamin mit Hilfe von Kupfer oder Kupfersalzen** [7]). 195 Teile o-chlorbenzoësaures Kali, 250 Teile wäßrige Methylaminlösung von 33 % und etwa 1 Teil Kupferpulver werden in einem geeigneten Druckgefäß ein bis zwei Stunden auf 125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit so viel Salzsäure versetzt, daß der anfangs entstandene Niederschlag wieder in Lösung geht. Etwa noch vorhandene geringe Mengen unveränderter o-Chlorbenzoësäure bleiben hierbei ungelöst und werden abfiltriert. Aus dem Filtrat wird durch Natriumacetat die entstandene Methylanthranilsäure ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigt sie den Schmelzpunkt 179°. Ausbeute nahezu quantitativ.

In ähnlicher Weise entsteht die Äthylanthranilsäure. Bei Anwendung von Ammoniak an Stelle des Alkylamins bildet sich indessen neben Anthranilsäure Diphenylamin-

---

[1]) G. S. Turpin, Chem. Soc. 1891, I, 714; B. 24 R. 949 (1891). — S. a. F. Pisani, C. r. 39, 852; C. 1854, II, 906. — P. van Romburgh, R. 2, 105; C. 1883, 689.

[2]) D.R.P. 145 189 der Höchster Farbwerke. — F. Ullmann, B. 36, 2382 (1903), vergleiche F. Ullmann, B. 37, 2001 (1904). — F. Ullmann und A. Lehner, B. 38, 729 (1905). — J. Goldberg, B. 37, 4526 (1904). — F. Ullmann und H. Kipper, B. 38, 2120 (1905).

[3]) D.R.P. 202170 (Akt. f. Anilinfabr.); C. 1908, II, 1221.

[4]) D.R.P. 204848 (Akt. f. Anilinfabr.); C. 1909, I, 474.

[5]) D.R.P. 202 170; C. 1908, II, 122.

[6]) D.R.P. 145604 (Höchst). — A. Winther, I, 565.

[7]) D.R.P. 145604 (Höchst). — A. Winther, I, 565.

di-o-karbonsäure. Diese ist in verdünnter Mineralsäure unlöslich und kann daher leicht getrennt werden.

Ohne Zusatz eines Katalysators ist die o-Chlorbenzoësäure gegen Ammoniak, Alkylamine und Alkalien außerordentlich widerstandsfähig.

**Darstellung von Phenylanthranilsäure aus o-Halogenbenzoësäure**[1]. 195 Teile o-chlorbenzoësaures Kali bez. die äquivalente Menge Bromverbindung, 100 Teile Anilin, 1—2 Teile Kupferpulver werden unter Rückflußkühlung mit etwa 1000 Teilen Wasser 20—30 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die abfiltrierte dunkle Kristallmasse durch sukzessives Anrühren mit Alkohol und Anilin und nachfolgendes Absaugen entfärbt und durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten. Schmelzpunkt 183—184°.

Ähnlich werden die Tolyl-, α- und β-Napthylanthranilsäure erhalten.

In anderen Fällen, in denen auch schon ohne Anwendung von Kupfer ein Ersatz des Halogens gegen Ammoniak- oder Aminreste gelingt, kann mit Hilfe des Katalysators die Umsetzung vollständiger gemacht werden, so bei der Herstellung der Phenylglycin-o-carbonsäure aus o-Chlorbenzoësäure[2]).

**Darstellung von Phenylycin-o-carbonsäure, $C_6H_4$ (COOH) $NHCH_2COOH$, aus o-Chlorbenzoësäure**[3]). 195 Teile o-chlorbenzoësaures Kalium, 75 Teile Glycocoll, 56 Teile Kaliumhydroxyd und 70 Teile Kaliumcarbonat werden mit 130 Teilen Wasser in einem passenden Kolben am Rückflußkühler 4—6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Eintreten der Reaktion macht sich durch Abscheiden von Kristallen aus der anfangs klaren Lösung bemerkbar. Nach vollzogener Umsetzung fügt man das gleiche Volumen heißen Wassers hinzu, wodurch die Kristalle in Lösung gehen. Die Lösung läßt man nun unter Rühren in überschüssige Mineralsäure einfließen, wodurch Phenylglycin-o-carbonsäure abgeschieden wird.

In fast theoretischer Ausbeute erhält man die Säure nach vorstehendem Verfahren bei Zugabe von 0,2 Teilen Kupferpulver, Kupferchlorür oder Kupfervitriol[4]).

**7.** Bei der Umsetzung chlorierter oder bromierter Verbindungen mit Ammoniak oder Aminen hat sich nach A. Wohl[5]) herausgestellt, daß man bei wesentlich niedrigerer Reaktionstemperatur bez. kürzerer Reaktionsdauer arbeiten kann, wenn man der Reaktionsmasse ein Alkalijodid zusetzt. Dadurch bildet sich aus dem träger reagierenden Chlorid oder Bromid ein schneller reagierendes Jodid, wie denn die Jodide gewöhnlich reaktiver als die Bromide und Chloride sind.

Zur Einführung der Aminogruppe an Stelle von Chlor kommt dieses Verfahren besonders in der aromatischen Reihe in Betracht. Bei anderen Umsetzungen, z. B. von Chlorpropionacetal mit Zyankalium usw., hat es sich aber auch in der Fettreihe sehr gut bewährt.

**Darstellung von p-Nitranilin aus p-Nitrochlorbenzol mit alkoholischem Ammoniak und Jodnatrium.** 1 Mol. p-Nitrochlorbenzol wird mit 15 Mol. alkoholischem Ammoniak und 1 Mol. Jodnatrium 10 Stunden lang im Rohr auf 100° erwärmt. Man gewinnt p-Nitranilin in einer Ausbeute von 66,25%. Ohne Jodnatrium erhält man nur 2,5%. Zugabe von Naturkupfer ist hier nicht vorteilhaft[6]).

**8.** Haben die mit Ammoniak umzusetzenden Verbindungen außer dem Halogen eine gegen Ammoniak empfindliche Gruppe, so ist diese in geeigneter Weise vor der Einwirkung desselben zu schützen. Um z. B. den Chloracetaldehyd in Aminoacetaldehyd überzuführen[7]), schützt man zunächst die Aldehydgruppe durch

---

[1]) D.R.P. 145189 (Höchst). — F. Ullmann, B. 36, 2382 (1903).
[2]) D.R.P. 142506 (Höchst). — A. Winther, I, 392.
[3]) D.R.P. 142506 (Höchst). — A. Winther, I, 392.
[4]) D.R.P. 142507 (Höchst). — A. Winther, I, 392.
[5]) A. Wohl, B. 39, 1951 (1906).
[6]) A. Wohl, B. 39, 1953 (1906). —
[7]) A. Wohl, B. 21, 616 (1888). — L. Wolff, B. 21, 1482 (1888).

Acetalisierung, setzt das entstandene Chloracetaldehyd-diäthylacetal mit Ammoniak zum Aminoacetal um und verseift dies durch verdünnte Säuren zum Aminoacetaldehyd

$$\underset{\text{Chloracetaldehyd}}{CH_2Cl \cdot CHO} \longrightarrow \underset{\text{Chloracetaldehydacetal}}{CH_2ClCH(OC_2H_5)_2} \longrightarrow \underset{\text{Aminoacetaldehyd-acetal}}{CH_2(NH_2)CH(OC_2H_5)_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Aminoacetaldehyd}}{CH_2(NH_2)CHO}$$

**9.** Halogenverbindungen der Naphtalinreihe können unter bestimmten Bedingungen, nämlich wenn das Halogen in seiner Bindungsfestigkeit durch den Einfluß anderer Substituenten wie $NO_2$ usw. gelockert ist, durch alkoholisches Ammoniak im Autoklaven oder Druckrohr in Amine übergeführt werden. Erhitzt man z. B. Dinitro-$\beta$-chlornaphtalin im Rohr zwei Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak auf 140°, so verwandelt es sich quantitativ in Dinitronaphtylamin. Anilin wirkt in der Wärme ebenso energisch wie Ammoniak unter Bildung von Phenyldinitronaphtylamin[1]).

**10.** Über Einwirkung von Aminen auf halogenierte Chinone vgl. 2. Bd. 1000f.

*b) Mit Phtalimid nach der Gabrielschen Methode.*

Eine außerordentlich fruchtbare Methode zur Darstellung von Aminoverbindungen besitzen wir in der Phtalimidreaktion Gabriels[2]): Man erhitzt Phtalimidkalium, das leicht aus alkoholischer Phtalimidlösung und alkoholischer Kalilauge in Form weißer Blättchen zu gewinnen ist[3]), mit einer reaktives Halogen enthaltenden Verbindung. Es bildet sich ein N-substituiertes Phtalimid, das mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Phtalsäure und Aminverbindung gespalten wird:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle NK + Hal \cdot R = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle NR + KHal;$$

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle NR + 2\,H_2O + HCl = C_6H_4(COOH)_2 + R \cdot NH_2,\ HCl.$$

Nebenher sei im Hinblick auf die S. 1208 zu besprechende Umwandlungsfähigkeit der N-substituierten Phtalimide die Möglichkeit erwähnt, Alkylphtalimide durch Destillation der sauren phtalsauren Aminsalze oder durch Verschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Aminen zu gewinnen[4]). Besonders genannt sei auch die Reaktion, die, von der Phtalsäure oder dem Phtalsäureanhydrid und dem Allylsenföl ausgehend, Allylphtalimid erzeugt[5]):

$$\underset{\text{Phtalsäureanhydrid}}{C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O} + \underset{\text{Allylsenföl}}{SCN \cdot C_3H_5} = \underset{\text{Allylphtalimid}}{C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle N \cdot C_3H_5} + \underset{\text{Kohlenoxysulfid}}{COS}$$

---

[1]) K. Scheid, B. 34, 1815 (1901). — Vgl. D. R. P. 117006 (Griesheim-Electron).

[2]) S. Gabriel, B. 20, 2224 (1887).

[3]) Über den Übergang der Isoimide in Imide vgl. z. B. van der Meulen, C. 1897, I 237. — R. 15, 282 (1896). — Über Isoimide der Phtalsäure siehe Hoogewerff und van Dorp, Rec. 13, 93; B. 27, R. 737 (1894).

[4]) Michael, B. 10, 1645 (1877). — F. Sachs, B. 31, 1228 (1898).

[5]) Percy Kay, B. 26, 2848 (1893). — Ähnlich entstehen Allylbenzamid, Allylzinnamid, Allylsukzinimid.

Diese Reaktion würde sicherlich für die Darstellung von Allylamin von größter Wichtigkeit sein, wenn wir nicht in der direkten Umwandlung des Allylsenföls in das genannte Amin (vgl. S. 700) eine noch einfachere Methode besäßen.

Das Phtalimidkalium wurde mit folgenden Halogenverbindungen umgesetzt:

1. Mit halogenierten Kohlenwasserstoffen: Methyljodid[1]), Methylenjodid[15]), Äthyljodid[2]), Äthylenbromid[2])[4])[11]), Äthylenchlorobromid[4])[20]), Äthylenchlorid[4])[20]), Allylbromid[15]), Trimethylenchlorobromid[20]), Trimethylenbromid[6]), n-Propylbromid[22]), Isopropylbromid[22]), Isobutylbromid[15]), Isoamylbromid[15]), $\delta$-Isoamylbromid[32]), Pentamethylenchlorid[35]), Benzylchlorid[2]), ortho-[5]), meta-[8]) und para-[28])Xylylbromid, ortho-[5]) und meta-[8])Xylylenbromid, Styrylbromid[25]), Mesitylbromid[23]), $\omega_2$-Dibrom- und $\omega_2$-Dichlormesitylen[23]). Über tertiäres Butyl-bromid bez. -jodid vgl. Gabriel[37]).

2. Mit halogenierten Nitrokohlenwasserstoffen: ortho-[2]), meta-[3]) und para-[12]) Nitrobenzylchlorid, Pikrylchlorid[13]).

3. Mit halogenierten Nitrilen: $\gamma$-Brom-[14]) und $\gamma$-Chlor-[14])[17])butyronitril, ortho-[2]) meta-[19]) und para-[16])Cyanbenzylchlorid, ortho-Nitro-paracyanbenzylchlorid[27]), $\varepsilon$-Chlorcapronitril[39]).

4. Mit halogenierten Alkoholen bez. Phenoläthern: Dichlorhydrin[7])[9])[26]), $\beta$-Bromphenetol[13])[18]), $\beta$-Bromäthylkresoläther[18]), $\gamma$-Brompropylphenoläther[21]), Bromäthylxylenoläther $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$[29]).

5. Mit halogenierten Ketonen: Chloraceton[7]), symmetrisches Dichloraceton[34]), Bromacetophenon[13]), Nitrobromacetophenon[13]), Brompropiophenon[13]), Desylbromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr.C_6H_5$[15]).

6. Mit halogenierten Estern und Äthern: Chloressigester[7])[10]), $\alpha$-Brombuttersäureester[30]), $\beta\beta$-Dijodäthyläther[33]), Brommalonsäureester[38]). Mit $\alpha$-Bromisobuttersäureester gelang die Umsetzung nicht[36]).

---

[1]) Graebe und Pictet, B. 17, 1174 (1884). [2]) Gabriel, B. 20, 2224 (1887).
[3]) Gabriel und Hendeß, B. 20, 2869 (1887).
[4]) Gabriel, B. 21, 566 (1888). [5]) H. Straßmann, B. 21, 576 (1888).
[6]) Gabriel und Weiner, B. 21, 2669 (1888).
[7]) C. Goedeckemeyer, B. 21, 2684 (1888). — Gabriel und Pinkus, B. 26, 2198 (1893).
[8]) R. Brömme, B. 21, 2700 (1888). [9]) Gabriel, B. 22, 224 (1889).
[10]) Gabriel u. Kroseberg, B. 22, 426 (1889). [11]) Gabriel, B. 22, 1137 (1889).
[12]) H. Salkowski, B. 22, 2142 (1889). — A. Hafner, B. 23, 337 (1890).
[13]) Chr. Schmidt, B. 22, 3249 (1889). [14]) Gabriel, B. 22, 3337 (1889).
[15]) A. Neumann, B. 23, 994 (1890). [16]) H. K. Günther, B. 23, 1058 (1890).
[17]) Gabriel, B. 23, 1771 (1890). — Bezüglich der Darstellung des $\gamma$-Chlorbutyronitrils vgl. die neuere Mitteilung Gabriels, B. 42, 1252 Anm. (1909).
[18]) R. Schreiber. B. 24, 170 (1891).
[19]) P. Reinglaß, B. 24, 2418 (1891). — Felix Ehrlich, B. 34, 3366 (1901).
[20]) O. Seitz, B. 24, 2624 (1891). — A. Reißert, B. 26, 2138 (1893).
[21]) J. Lohmann, B. 24, 2633 (1891).
[22]) Gabriel, B. 24, 3104 (1891). Hier umfangreiche Literaturangaben.
[23]) S. Landau, B. 25, 3011 (1892). [24]) Gabriel u. Michels, B. 25, 3056 (1892).
[25]) Th. Posner, B. 26, 1856 (1893).
[26]) Gabriel und Posner, B. 27, 1042 (1894). — Vgl. Posner, B. 32, 1242 (1899) und Posner und Rohde, B. 42, 3241 (1909).
[27]) G. Bause, B. 27, 2165 (1894). [28]) F. Lustig, B. 28, 2986 (1895).
[29]) G. M. J. Schrader, B. 29, 2399 (1896).
[30]) Gabriel und Colman, B. 33, 994 (1900).
[31]) Gabriel und Colman, B. 35, 3805 (1902). — Vgl. Th. Alexander, M. 25, 1074. C. 1904 II. 1659. [32]) W. Marckwald, B. 37, 1047 (1904).
[33]) Gabriel, B. 38, 3413 (1905). [34]) Posner u. Rohde, B. 42, 3241 (1909).
[35]) J. v. Braun, B. 37, 3584 (1904). — Gabriel, B. 42, 4051 (1910).
[36]) Gabriel und Colman, B. 33, 983 (1900).
[37]) Gabriel, B. 24, 3107 (1891).
[38]) Sörensen, C. 1903 II 33. — Vgl. das Kapitel „Aminosäuren" S. 894 u. S. 903.
[39]) A. Albert, B. 42, 557 (1909).

**1.** Die Spaltung der N-substituierten Phtalimide in Phtalsäure und Aminverbindung gelingt meistens mit 20 prozentiger Salzsäure, teils durch einfaches Kochen, teils durch Erhitzen im Rohr auf 180—190°. In manchen Fällen zieht man vor, das substituierte Imid zunächst mit verdünnter (ca. 10 prozentiger) Kalilauge in die zugehörige Phtalaminsäure — siehe z. B. W. Michels, B. **25**, 3048 (1892). — Th. Posner, B. **26**, 1858 (1893) — zu verwandeln.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NR + KOH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONHR\\COOK,\end{matrix}\right.$$

und diese dann mittels Salzsäure zu spalten. Dabei tritt aber auch der Fall ein, daß sich aus der Phtalaminsäure unter der Einwirkung der Mineralsäure das Phtalimid wieder zurückbildet[1], und es müssen oft bestimmte Bedingungen ausfindig gemacht werden, um das gewollte Ziel zu erreichen. Hat man es mit Bromalkylphtalimiden zu tun, so empfiehlt sich unter Umständen Bromwasserstoffsäure zur Spaltung, gelegentlich auch in anderen Fällen.

Von den auf diese Weise gewonnenen Aminen seien erwähnt Äthylendiamin, Bromäthylamin, Trimethylendiamin, γ-Brompropylamin, Benzylamin, o-Nitro- und o-Zyanbenzylamin, Styrylamin und Desylamin.

**2.** Von besonderer Wichtigkeit sind Alkylphtalimide, deren Alkyl reaktive Gruppen, wie Halogen, den Zyan- oder Nitrorest enthält. Denn damit ist die Möglichkeit gegeben, vor der Abspaltung der Aminverbindung neue Gruppen einzuführen bez. Umänderungen der Alkylgruppe vorzunehmen. Zahlreiche Arbeiten Gabriels und seiner Schüler legen Zeugnis ab von der Vielfältigkeit der damit zu erzielenden Resultate. Hauptsächlich spielen hier das β-Brom- oder Chlor-äthylphtalimid, das γ-Brompropylphtalimid, die beide im Handel sind, und das ε-Chlor-amylphtalimid eine Rolle. Sie werden mittels Äthylen-, Trimethylen- und Pentamethylen-bromid bez. -chlorid gewonnen. Bei der Reaktion zwischen Phtalimid und solchen Dibromiden oder Dichloriden entstehen aber unter Umständen auch Diphtalimide. Erhitzt man z. B. 1,5-Dichlorpentan, $Cl \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$, mit dem Zweieinhalbfachen der äquimolekularen Menge Phtalimidkalium 1—2 Stunden auf 200°, so erhält man 60—70% der Theorie (auf Dichlorpentan berechnet) an Pentamethylendiphtalimid, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N(CH_2)_5N\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$[2].
Dadurch ist, wie ersichtlich, eine Synthese von Diaminen möglich, im vorliegenden Falle von Pentamethylendiamin oder Cadaverin, das in der Tat v. Braun so dargestellt hat. Durch etwas andere Arbeitsweise gelangte Gabriel vom Dichlorpentan aus hauptsächlich zum ε-Chloramyl-phtalimid[3].

**Darstellung von Pentamethylen-diphtalimid aus Phtalimidkalium und 1,5-Dichlorpentan**[4]. Es ist hierbei nicht nötig, von reinem 1,5-Dichlorpentan auszugehen. Vielmehr verwendet man direkt das Destillat, welches man durch Erwärmen trocknen Benzoylpiperidins mit der molekularen Menge Phosphorpentachlorid über der freien Flamme gewinnt, indem man dasselbe durch Schütteln mit Eiswasser von Phosphoroxychlorid befreit und mit Chlorkalzium trocknet. Das beigemengte Benzonitril läßt die Reaktion etwas schneller als beim Arbeiten mit reinem Dichlorpentan verlaufen — vielleicht weil es als (hochsiedendes) Lösungsmittel wirkt. Man bringt das Gemenge von Benzonitril und Dichlorpentan mit

---

[1] Vgl. z. B. Th. Posner, B. **26**, 1858 (1893).
[2] J. v. Braun, B. **37**, 3584 (1904).
[3] Gabriel, B. **42**, 4051 (1909).
[4] J. v. Braun, B. 37, 3586 (1904).

Phtalimidkalium, dessen Menge $2\frac{1}{2}$ Molekeln pro Molekel Dichlorpentan beträgt, in einem Rundkolben zusammen und erwärmt im Ölbade unter Rühren (ohne Steigrohr) schnell auf 190—200°. Bei dieser Temperatur fängt die Masse an, sich braun zu färben und schmilzt allmählich zu einem zähen, halbflüssigen, braunen Körper zusammen. Nachdem man 1—2 Stunden die Temperatur auf ca. 200° erhalten hat, läßt man erkalten, kocht den Kolbeninhalt zur Entfernung unverbrauchten Phtalimidkaliums mit Wasser aus und filtriert. Die rückständige braune Masse kann, falls man das bei der Reaktion unverändert bleibende Benzonitril und das nicht umgesetzte Dichlorpentan gewinnen will, erst mit Wasserdampf destilliert werden. Andernfalls wäscht man den Rückstand direkt mit 50prozentigem, dann noch mit etwas absolutem Alkohol aus, spült mit Alkohol in einen Kolben und kocht mit nicht zu wenig Alkohol auf. Die braune, zähe Masse verwandelt sich dabei in ein nur schwach gefärbtes Pulver, während der Alkohol Verunreinigungen und Nebenprodukte (darunter anscheinend ε-Chloramyl-phtalimid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>N \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$) aufnimmt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit etwas Alkohol nach, löst in nicht zuviel heißem Chloroform und fällt die, wenn nötig, filtrierte Lösung unter Abkühlung mit Alkohol. Das Pentamethylendiphtalimid scheidet sich fast vollständig ab. Ein kleiner Rest kann noch durch Einengen des Filtrats gewonnen werden. Durch Kristallisation aus Chloroform-Alkohol und Trocknen bei 100° wird es analysenrein. Es schmilzt bei 186°. Ausbeute 60—70% der Theorie.

**Überführung von Pentamethylendiphtalimid in Pentamethylendiamin- (Cadaverin-)chlorhydrat**[1]. Zur Zerlegung erhitzt man das Diphtalimid zwei Stunden unter Druck mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure (sp. G. 1,19) auf 200°, filtriert nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen Phtalsäure ab, dampft ein, nimmt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser auf, filtriert, wenn nötig, und verdampft zur Trockne. Es hinterbleibt in theoretischer Ausbeute das in Alkohol schwerlösliche Chlorhydrat des Cadaverins, welches sofort rein ist. Das mit Äther gewaschene und getrocknete Salz schmilzt bei 255°.

**Darstellung von ε-Chloramylphtalimid aus Phtalimidkalium und 1,5-Dichlorpentan**[2]. 1,5-Dichlorpentan und Phtalimidkalium werden im Mengenverhältnis 126:54 innig gemischt und im Kolben mit Steigrohr etwa drei Stunden lang im Ölbade auf ca. 180° unter wiederholtem Durchschütteln erhitzt. Aus der homogenen, honigähnlichen Masse treibt man mit Dampf das unverbrauchte Dichlorid (ca. 78 g) ab; im Kolben verbleibt ein dickes Öl, das man nach dem Abgießen der wässerigen Schicht mit Äther vermischt und in Eis kühlt, wobei 6 g Pentamethylendiphtalimid zurückbleiben resp. ausfallen. Die filtrierte ätherische Lösung hinterläßt verdunstet 78 g ε-Chloramyl-phtalimid, $C_8H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_5Cl$, das in Winterkälte allmählich zu Kristalldrusen erstarrt und nach dem Absaugen auf Ton schon bei 30—31° wieder schmilzt. Eine weitere Reinigung der Substanz ist mit Schwierigkeit verbunden.

**3.** Der Weg, halogenierte Amine mit Phtalsäureanhydrid in Halogenalkylphtalimide umzuwandeln, dann das Halogen durch andere Gruppen zu ersetzen und durch Spaltung das gewünschte substituierte Amin zu gewinnen, ist schwer gangbar, da halogenierte Amine kaum zugänglich sind. Gabriel und seine Schüler haben daher ein anderes Verfahren ausgearbeitet, das durch Beschreibung der Synthese des ε-Chloramylamins und der ζ-Amino-n-heptylsäure illustriert sei:

Zunächst wird aus Phenolnatrium und Trimethylenchlorobromid der γ-Chlorpropylphenyläther dargestellt[3] (Ausbeute 76%):

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{C_6H_5ONa} + \underset{\text{Trimethylenchlorobromid}}{BrCH_2CH_2CH_2Cl} = NaBr + \underset{\gamma\text{-Chlorpropylphenyläther}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2Cl}$$

Diesen führt man durch längeres (10—12 Stunden dauerndes) Kochen

[1] J. v. Braun, B. 37, 3587 (1904).

[2] S. Gabriel, B. 42, 4051 (1909).

[3] Gabriel, B. 25, 416 (1892). — Vgl. J. D. Granger, B. 28, 1198 (1895). — A. Günther, B. 31, 2136 (1898). — A. Manasse, B. 35, 1368 Anm. (1902).

mit einer Mischung von Malonsäureester und alkoholischem Natriumäthylat in $\gamma$-Phenoxypropylmalonsäureester über[1]) (54—55% Ausbeute):

$$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2Cl + NaCH(COOR)_2 = \underset{\text{Phenoxypropylmalonester}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH(COOR)_2} + NaCl$$

Der Phenoxypropylmalonsäureester wird verseift[2]) (97% Ausbeute), die erhaltene Phenoxypropylmalonsäure durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in $\delta$-Phenoxyvaleriansäure verwandelt[3]) (78% Ausbeute):

$$\underset{\gamma\text{-Phenoxypropylmalonsäureester}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH(COOR)_2} \longrightarrow \underset{\gamma\text{-Phenoxypropylmalonsäure}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH(COOH)_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\delta\text{-Phenoxyvaleriansäure}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2COOH} + CO_2$$

Die $\delta$-Phenoxyvaleriansäure führt man durch Erhitzen mit Rhodanblei in $\delta$-Phenoxyvaleronitril über[4]) (64% der Theorie):

$$\underset{\delta\text{-Phenoxyvaleriansäure}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2COOH} \xrightarrow{(CNS)_2Pb} \underset{\delta\text{-Phenoxyvaleronitril}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2CN}$$

Das Nitril wird mit Natrium in absolutem Alkohol zu $\varepsilon$-Phenoxyamylamin reduziert[5]) (74% Ausbeute):

$$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow{2H_2} \underset{\varepsilon\text{-Phenoxyamylamin}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2}$$

Zur Darstellung des $\varepsilon$-Chloramylamins werden 6 g Phenoxyamylaminchlorhydrat mit ca. 20 ccm Salzsäure (d = 1,19) etwa drei Stunden lang im Rohr auf 180° erhitzt[6]):

$$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{2HCl} \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + \underset{\varepsilon\text{-Chloramylaminchlorhydrat}}{ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2, HCl}$$

Über $\eta$-Oxy- und $\eta$-Chloroktylamin vgl. Gabriel[7]).

**4.** Soll $\zeta$-Amino-n-heptylsäure gewonnen werden, so erhitzt man das Phenoxyamylamin mit Phtalsäureanhydrid, spaltet das entstandene $\varepsilon$-Phenoxyamylphtalimid durch zweistündiges Schütteln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf der Maschine bei 100° und erhält so *$\varepsilon$-Bromamylphtalimid*[8]) (Ausbeute 68%):

$$\underset{\varepsilon\text{-Phenoxyamyl-phtalimid}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{BrH} \underset{\varepsilon\text{-Bromamyl-phtalimid}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH}$$

Der Phtalsäurerest bleibt bei dieser Operation noch erhalten. Das Bromamylphtalimid wird jetzt wieder wie oben mit Natriumalkoholat und Malonester behandelt und in $\varepsilon$-Phtalimidoamylmalonsäureester übergeführt, der bei vierstündigem Kochen mit Bromwasserstoffsäure (d = 1,48) am Rückflußkühler (bis

---

[1]) J. D. Granger, B. 28, 1199 (1895). — Siehe Gabriel, B. 25, 417 (1892). — Funk, B. 26, 2569 (1893). — A. Manasse, B. 35, 1368 Anm. (1902).
[2]) Nach Gabriel, B. 25, 418 (1892).
[3]) Gabriel, B. 25, 418 (1892). — A. Manasse, B. 35, 1368 Anm. (1902).
[4]) Gabriel, B. 25, 419 (1892). — Vgl. A. Manasse, B. 35, 1368 Anm. (1902).
[5]) Gabriel, B. 25, 419 (1892). [6]) Gabriel, B. 25, 420 (1892).
[7]) Gabriel, B. 43, 358 (1910). [8]) A. Manasse, B. 35, 1368 (1902).

zur Lösung) unter Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure und Phtalsäure in *ζ-Amino-n-heptylsäure* übergeht (Ausbeute 15%)[1].

Näheres über die Synthese von Aminosäuren nach vorstehender und nach Sörensens Methode[2]) sowie über die Synthese von Diaminosäuren nach Sörensen und nach Emil Fischer[3]) findet sich im Abschnitte „Aminosäuren" (s. S. 894, 899, 900, 903, 907).

5. Emil Fischer geht von Phtalimido-alkylmalonsäure-estern der Formel $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N(CH_2)_nCH(COOR)_2$ aus, die er zunächst in α-bromierte Ester verwandelt. Es lassen sich aber, wie Gabriel[4]) fand, auch die Phtalimidofettsäuren nach der Hell-Volhard-Zelinskyschen Methode (2. Bd. 1100) äußerst bequem in α-bromierte Derivate verwandeln — entsprechend der Auwers-Bernhardischen Substitutionsregel[5]). So entsteht aus der γ-Phtalimidobuttersäure durch Bromierung dieselbe *γ-Phtalimido-α-brombuttersäure,* die Emil Fischer[6]) durch Bromierung von Phtalimidoäthylmalonsäureester, Verseifung und Kohlendioxydabspaltung erhalten hat. Ähnlich gewinnt man durch direkte Bromierung die *β-Phtalimido-α-brompropionsäure*[7]).

6. Die Phtalimidofettsäuren lassen sich auch mit Phosphor-pentachlorid[8]) oder noch bequemer mit Thionylchlorid[9]) in Phtalimidoacylchloride verwandeln, während die freien Aminosäuren nur durch besondere Kunstgriffe Emil Fischers, wie Schütteln mit Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid[10]) usw. in ihre Chloride übergeführt werden konnten. Die Phtalimidoacylchloride ihrerseits setzen sich leicht mit Ammoniak und Aminen zu Amiden und Alkylamiden um. Schließlich können sie, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wurde, in Amidoketone[11]) verwandelt werden, indem man sie mit Natriummalonsäureester umsetzt, verseift und Kohlensäure, zum Schluß die Phtalsäure abspaltet. Als Beispiel diene die Synthese des ζ-Aminohexyl-methylketons[12]):

$$\underset{\zeta\text{-Phtalimido-oenanthsäurechlorid}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N(CH_2)_6COCl} \xrightarrow{NaCH(COOR)_2} C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N(CH_2)_6COCH(COOR)_2 \rightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N(CH_2)_6COCH(COOH)_2$$

$$2\,CO_2 + \underset{\zeta\text{-Phtalimidohexylmethylketon}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N(CH_2)_6COCH_3} \longrightarrow \underset{\text{Phtalsäure}}{C_6H_4(COOH)_2} + \underset{\zeta\text{-Aminohexyl-methylketon}}{H_2N(CH_2)_6COCH_3}$$

---

[1]) A. Manasse, B. 35, 1369 (1902).

[2]) Vgl. z. B. S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen, C. 1905 II, 399; 1908, 680, 681. — H. 56, 236, 250 (1908).

[3]) Siehe z. B. Emil Fischer, B. 34, 454 (1901) (α, δ-Diaminovaleriansäure); B. 34, 2900 (1901) (α, γ-Diaminobuttersäure). [4]) Gabriel, B. 40, 3647 (1907).

[5]) K. Auwers und R. Bernhardi, B. 24, 2209 (1891).

[6]) Emil Fischer, B. 34, 2902 (1901). [7]) Gabriel, B. 40, 3647 (1907).

[8]) Gabriel, B. 40, 2648 (1907); B. 41, 243, 247, 2011 (1908). — Gabriel und Colman, B. 41, 516, 2016 (1908). [9]) Gabriel u. Colman, B. 42, 1243 (1909).

[10]) Emil Fischer, B. 38, 612, 615, 618, 619, 2915, 2917, 2918, 2919 (1905).

[11]) Gabriel, B. 40, 2649 (1907); 41, 243, 244, 248, 249, 2011 (1908). — Gabriel und Colman, B. 41, 517, 2016 (1908).

[12]) Gabriel, B. 42, 4050 (1909). — Ähnliche Reaktionen wie mit Natriummalonsäureester und Bromalkylphtalimiden gelingen mit Äthyl- und Benzyl-natriummalonsäureester: Wolter Aschan, B. 23, 3692 (1890). — Zum Teil gehören hierhin auch Sörensensche Arbeiten, die im Kapitel „Aminosäuren" (2. Bd. 890 ff.) behandelt sind.

Aus Phtalylglyzylchlorid wurde auf diese Weise Phtalimidoaceton, aus Phtalyl-β-alanylchlorid β-Aminoäthyl-methylketon gewonnen [1]).

Dagegen erhielt man aus γ-Phtalimidobutyrylchlorid und Natriummalonester nicht das Aminoketon, sondern 2-Methylpyrrolin [2]), offenbar infolge von Wasserabspaltung aus dem Keton:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO & H_2N \\ | & \\ CH_2 - CH_2 & \end{matrix} \!\!>CH_2 \quad - H_2O = \quad \begin{matrix} CH_3\cdot C & - NH \\ \| & \\ CH - CH_2 & \end{matrix}\!\!>CH_2,$$

γ-Aminopropyl-methylketon — 2-Methylpyrrolin

aus δ-Phtalimidovalerylchlorid 2-Methyltetrahydropyridin [3]):

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N(CH_2)_4COCl \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N(CH_2)_4COCH(COOR)_2$$

δ-Phtalimidovalerylchorid

$$\leftarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N(CH_2)_4COCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} H_2N\diagup CH_2\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH_2 \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} NH\diagup CH_2-CH_2 \\ CH_3\diagdown C = CH \end{matrix}\!>\!CH_2$$

2-Methyl-Tetrahydropyridin

Das oben erwähnte Phtalimidoaceton kann natürlich sehr bequem aus Phtalimidkalium und Chloraceton gewonnen werden und dient — wenigstens beim Arbeiten in größerem Maßstabe — besser zur Darstellung des Aminoacetonchlorhydrats [4]) (das freie Aminoaceton ist nicht beständig) als die sonst recht praktische Reduktion von Isonitrosoaceton [5]).

**Darstellung von Acetonylphtalimid** [6]). 100 g Phtalimidkalium, 100 ccm Chloraceton und 100 ccm trocknes Xylol als Verdünnungsmittel werden im Ölbade auf 120—130° am Rückflußkühler unter zeitweiligem Schütteln erwärmt, wobei im Verlauf einer Stunde ein anfangs gelblicher, später schwach bräunlicher Sirup entsteht. Dann bläst man das Xylol und überschüssige Chloraceton aus demselben Kolben mit Dampf ab und gießt das hinterbliebene bräunliche Öl in eine Schale, worauf es kristallinisch erstarrt. Aus 6 l kochendem Wasser umkristallisiert, liefert es 73 g = 67 % der theoretischen Ausbeute an Acetonylphtalimid.

**Spaltung des Acetonylphtalimids mit Salzsäure in Phtalsäure und Amidoacetonchlorhydrat** [7]). 20 g Acetonylphtalimid werden mit 140 ccm 20 %iger Salzsäure im Ölbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; nach einer Stunde ist eine klare Lösung entstanden, aus welcher sich beim weiteren Kochen Kristallkugeln von Phtalsäure abscheiden. Nach vierstündigem Sieden läßt man erkalten und dampft die von der ausgeschiedenen Säure abfiltrierte, fast farblose Lösung im Vakuum bei 40—45° ein. Der verbleibende bräunliche Sirup wird in etwa dem doppelten Volumen absoluten Alkohols warm gelöst, vom Salmiak abfiltriert und nun warmer absoluter Äther bis zur eben noch verschwindenden Trübung zugefügt. Beim Stehen über Nacht scheiden sich derbe, flache wasserklare Tafeln ab, die auf einem mit Filtrierscheibe versehenen Vorstoß abgesogen werden, der nach dem Aufschütten der Kristalle sofort mit durchbohrtem Stopfen verschlossen wird, welcher mit Trockenröhren verbunden

---

[1]) Gabriel und Colman, B. 41, 1246 (1908). — Das Aminoketon ist hier versehentlich als Aminopropylmethylketon bezeichnet.

[2]) Gabriel und Colman, B. 41, 1247 (1908).

[3]) Gabriel und Colman, B. 41, 1248 (1908).

[4]) Gabriel und Pinkus, B. 26, 2198 (1893). — Gabriel und Colman, B. 35, 3805 (1902). — Goedeckemeyer, B. 21, 2684 (1888) gelang die Darstellung nicht.

[5]) Über die Reduktion der Nitroketone vgl. V. Meyer und Treadwell, B. 14, 213 (1881); Treadwell, B. 14, 1461 (1881); Treadwell und Steiger, B. 15, 1059 (1882) (Reduktion des Isonitrosoacetons); V. Meyer u. Braun, B. 21, 1269 (1888); Stöhr, J. pr. [2] 47, 464 (1893); Gabriel und Pinkus, B. 26, 2199 (1893); Gabriel und Colman, B. 35, 3805 (1902).

[6]) Gabriel und Colman, B. 35, 3806 (1902). [7]) Gabriel und Pinkus, B. 26, 2198 (1893). — Vgl. Gabriel und Colman, B. 35, 3806 (1906).

ist. Unter gleicher Vorsicht wird mit Alkoholäther gewaschen und die Kristalle, die an der Luft rasch zerfließen, sofort in den Exsikkator gebracht. Aus 100 g Acetonylphtalimid werden so direkt 25 g, durch weitere Behandlung der Mutterlauge noch etwa 12,5 g Amidoacetonchlorhydrat erhalten, entsprechend 75 % der Theorie. Das freie Amidoaceton ist nicht beständig.

7. Auf etwas andere Weise gelangt man mit Hilfe des Acetessigesters zu Aminoketonen, z. B. vom $\gamma$-Chlorbutyronitril zum $\varepsilon$-Aminoamyl-methylketon. Zunächst verwandelt man das Nitril[1]) durch Umsetzung mit Natriumphenolat und Reduktion in $\delta$-Phenoxybutylamin, verschmilzt dasselbe mit Phtalsäureanhydrid zu *Phenoxy-butylphtalimid* und zerlegt dieses mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Phenol und *$\delta$-Brombutylphtalimid*:

$$\underset{\gamma\text{-Chlorbutyronitril}}{ClCH_2CH_2CH_2CN} \xrightarrow{C_6H_5ONa} \underset{\gamma\text{-Phenoxybutyronitril}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CN} \xrightarrow{2\,H_2} \underset{\delta\text{-Phenoxybutylamin}}{C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2}$$

$$\underset{\delta\text{-Phenoxybutyl-phtalimid}}{C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5} \xrightarrow{BrH} \underset{\delta\text{-Brombutyl-phtalimid}}{C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}NCH_2CH_2CH_2CH_2Br} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH}$$

Sodann wird das Brombutylphtalimid mit alkoholischem Natriumacetessigester (schneller vollzieht sich die Reaktion zwischen $\delta$-Jodbutylphtalimid und Kaliumacetessigester) umgesetzt, der entstandene Phtalimido-butylacetessigester durch Kochen mit Salzsäure der Ketonabspaltung unterworfen und das gewonnene $\varepsilon$-Phtalimidoamyl-methyl-keton mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr bei 168° in Phtalsäure und *$\varepsilon$-Aminoamyl-methylketon* zerlegt:

$$\underset{\delta\text{-Brombutylphtalimid}}{C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}NCH_2CH_2CH_2CH_2Br} \xrightarrow{CH_3C(ONa)=CHCOOR} \underset{\text{Phtalimido-butylacetessigester}}{C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}N(CH_2)_3CH_2\cdot CH(COCH_3)COOR}$$

$$\xrightarrow[\text{Kochen}]{20\,\%\text{ige Salzsäure}} \underset{\text{Phtalimino-amylmethylketon}}{C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}N(CH_2)_4CH_2COCH_3} \xrightarrow[168^\circ]{\text{rauch. Salzsäure}} \underset{\text{Phtalsäure}}{C_6H_4(COOH)_2} + \underset{\varepsilon\text{-Aminoamyl-methylketon}}{H_2N(CH_2)_5COCH_3}$$

Bequemer als nach der vorstehenden Methode stellt man das *$\varepsilon$-Aminoamylmethylketon* aber nach der vorhergehenden mit Natriummalonsäureester her, indem man vom Benzoyl-$\varepsilon$-leuzylchlorid ausgeht. (Ausbeute 23 % an Aminoketon, bezogen auf angewandtes Benzoyl-leuzin)[2]).

8. Soll in den Phtalimidoacylchloriden das Chlor durch ein Aryl, z. B. Phenyl, ersetzt werden, so bedient man sich der Friedel-Craftsschen Reaktion, indem man das Chlorid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert. Durch Abspaltung des Phtalsäurerests gewinnt man in manchen Fällen ein Aminoketon, so aus $\beta$-Phtalyl-alanylchlorid das *$\beta$-Aminopropiophenon*[3]):

---

[1]) Gabriel, B. 42, 1252 (1909). — Über **Darstellung von $\gamma$-Chlorbutyronitril** aus Trimethylenchlorobromid vgl. L. Henry, Bl. 45, 341 (1886); Gabriel B. 22, 3337 (1889); 23, 1771 (1890); 42, 1252, Anm. 2 (1909). — **Darstellungsvorschrift für $\gamma$-Brombutyronitril:** Gabriel, B. 22, 3336 (1889).

[2]) Gabriel, B. 42, 1255 (1909). [3]) Gabriel, B. 41, 244 (1908).

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NCH_2CH_2COCl \xrightarrow[AlCl_3]{Benzol} C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NCH_2CH_2COC_6H_5$$

β-Phtalylalanylchlorid β-Phtalimidopropiophenon

$$\longrightarrow C_6H_4(COOH)_2 + H_2N \cdot CH_2CH_2COC_6H_5$$

Phtalsäure β-Aminopropiophenon

Auf gleiche Weise erhält man aus α-Phtalylalanylchlorid das *α-Aminopropiophenon*, $C_6H_5COCH(NH_2)CH_3$ [1]), aus ε-Phtalimido-kapronylchlorid (-Phtalylleucylchlorid) *ε-Aminokaprophenon*, $C_6H_5CO(CH_2)_4CH_2NH_2$ [2]), aus ζ-Phtalimidoheptylsäurechlorid das *ζ-Amino-önanthophenon*, $C_6H_5CO(CH_2)_5CH_2NH_2$ [3]). Diese Ketone lassen sich teils frei, wie das zuletzt genannte, teils in Form ihrer Chlorhydrate isolieren.

In andern Fällen findet indessen ebenso wie bei den aliphatischen Aminoketonen eine Wasserabspaltung statt. Dann erhält man sauerstofffreie heterozyklische Basen wie oben, an Stelle der alkylierten hier aber arylierte Derivate. Das Gabrielsche Verfahren ist also zu verschiedenartigen Synthesen geeignet. So entsteht aus γ-Phtalimido-butyrophenon nicht das γ-Aminobutyrophenon, sondern *2-Phenylpyrrolin* [4]), welches durch Reduktion in *2-Phenyl-pyrrolidin* übergeführt werden kann,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \\ NH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2 - H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : CH \\ | \\ NH \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2 \xrightarrow{+H_2} \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ NH \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2,$$

2-Phenylpyrrolin 2-Phenylpyrrolidin

aus δ-Phtalimidovalerophenon nicht Aminovalerophenon, sondern *2-Phenyltetrahydropyridin* [5]), das mit Zinn und Salzsäure reduziert *2-Phenylpiperidin* ergibt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : CH \cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{+H_2} \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$$

2-Phenyltetrahydropyridin 2-Phenylpiperidin

Zur **Darstellung des ε-Aminokaprophenons** (s. oben) geht man nach Gabriel besser von Benzamidokapronylchlorid (Benzoyl-ε-leucylchlorid) aus als vom Phtalimidokapronylchlorid [6]). Denn das Benzamidokapronylchlorid ist nach dem v. Braunschen Verfahren leicht erhältlich. (Siehe dort S. 1245.)

**9.** Halogenierte Alkylphtalimide setzen sich mit Kalilauge, Kaliumsulfhydrat, Rhodankali usw. um. So erhält man aus Bromäthylphtalimid mit Kalilauge schließlich das *Oxäthylamin*. Die sich abspielenden Reaktionen sind indessen nicht so einfach, wie ursprünglich angenommen. Das Bromäthylphtalimid geht mit kaltem alkoholischen Kali zunächst in Bromäthylphtalaminsäure über, die aber schon beim Umkristallisieren aus warmem Wasser zum Teil in das Bromhydrat der Anhydro-oxäthylphtalaminsäure umgewandelt wird:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NCH_2CH_2Br \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CONHCH_2CH_2Br}_{COOH} \rightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ | \\ CO \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix} + BrH$$

Bromäthyl-phtalimid Bromäthyl-phtalaminsäure Anhydrooxäthyl-phtalaminsäure

Diese einen achtgliederigen heterozyklischen Ring enthaltende Base entsteht auch, wenn man Bromäthylphtalimid in warmer Kalilauge (auf dem Wasser-

---

1) Gabriel, B. 41, 249 (1908). 2) Gabriel und Colman, B. 41, 2016 (1908).
3) Gabriel, B. 42, 4056 (1909). 4) Gabriel u. Colman, B. 41, 517 (1908).
5) Gabriel, B. 41, 2011 (1908).
6) Gabriel, B. 42, 1249 (1909). Hier Darstellungsvorschrift für Benzoyl-ε-leucin. Vgl. v. Braun, B. 42, 839 (1909).

bade) löst und dann Essigsäure hinzufügt. Sie ist isomer, nicht identisch mit dem früher in ihr vermuteten Oxäthylphtalimid, geht aber bei der Destillation im Vakuum in dieses über, indem der achtgliedrige Ring sich in den beständigeren fünfgliederigen verwandelt:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ | \\ CO \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right>NCH_2CH_2OH$$

Oxäthyl-phtalimid

**10.** Löst man die Anhydrobase rasch in der fünffachen Menge kochenden Wassers und dampft auf die Hälfte ein, so erhält man nicht die Oxäthylphtalaminsäure, sondern d i e i s o m e r e A m i n o ä t h y l - p h t a l e s t e r s ä u r e[1]); indem der heterozyklische Ring nicht zwischen Karbonyl und Sauerstoff, sondern zwischen Carbonyl- und Imidgruppe aufgespalten wird:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ | \\ CO \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_4\left<\begin{matrix} COOH \\ COOCH_2CH_2NH_2 \end{matrix}\right.$$

Anhydrooxäthyl-phtalaminsäure — Aminoäthyl-phtalestersäure

$$\xrightarrow{2\,KOH} C_6H_4(COOK)_2 + HOCH_2CH_2NH_2$$

Oxäthylamin

Diese läßt sich mit Alkali in Phtalsäure und Oxäthylamin spalten.

A n a l o g verhält sich das $\gamma$-Brompropylphtalimid[2]). Es geht mit Alkali zunächst in $\gamma$-brompropylphtalaminsaures Kalium, dieses unter Abspaltung von Bromkalium in Anhydro-$\gamma$-oxypropylphtalaminsäure über. Letztere verwandelt sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers, indem der 9-gliederige Ring zwischen Karbonyl- und Imidgruppe gesprengt wird, in Aminopropylphtalestersäure.

Behandelt man die zuerst entstandene $\gamma$-Brompropylphtalaminsäure mit einem neuen Gemisch von 10 ccm Wasser und 2 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf 1 g der Bromverbindung, so wird sie völlig in Phtalsäure und $\gamma$-Brompropylamin gespalten. Mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bildet sie indessen nebenher $\gamma$-Brompropylphtalimid zurück[3]).

Das Chlorhydrat der Anhydro-$\gamma$-oxypropyl-phtalaminsäure verwandelt sich bei der Destillation im Vakuum, ja zum Teil schon bei zweistündigem Erhitzen auf 100° in *$\gamma$-Chlorpropyl-phtalimid* (so zuerst dargestellt) unter Übergang des neungliedrigen Rings in den Phtalimidring und gleichzeitiger Veresterung des entstehenden Hydroxyls mit der Salzsäure[4]):

$$C_6H_4\left<\begin{matrix} CONH \cdot CH_2 \\ CO \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}\right>CH_2\ HCl \longrightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right>N \cdot CH_2CH_2CH_2Cl + H_2O$$

Anhydro-$\gamma$-oxypro-pylphtalaminsäurechlorhydrat — $\gamma$-Chlorpropyl-phtalimid

Aus dem $\gamma$-Chlorpropylphtalimid ist weiterhin wohl das *$\gamma$-Chlorpropylamin,* aus der erwähnten Aminopropylphtalestersäure mit Alkali das *Oxypropylamin* zu gewinnen.

**11.** Die oben (S. 1214) erwähnte Anhydro-oxäthylphtalaminsäure gibt ebenso wie das Phtalimid ein Kaliumsalz, das nun ebenso wie das Phtalimidkalium mit halogenisierten Verbindungen umgesetzt werden kann. Die nachfolgende Spaltung führt dann naturgemäß nicht zu primären, sondern zu sekundären und dazu halogenisierten Aminen[5]). So führt die Umsetzung mit Benzyl-

---

[1]) Gabriel, B. 38, 2397 (1905). Man vergleiche Gabriel, B. 21, 571 (1888); Gabriel und Lauer, B. 23, 87 (1890); Gabriel, B. 38, 633 (1905).

[2]) Gabriel, B. 38, 2389 (1905).

[3]) Gabriel, B. 38, 2393 (1905).

[4]) Gabriel, B. 38, 2396 (1905).

[5]) Gabriel, B. 38, 2401 (1905).

chlorid bei der Spaltung mit Bromwasserstoffsäure zum *Bromäthyl-benzylamin* entsprechend dem Schema:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot N(K)\cdot CH_2\\ CO\ \cdot\ O\ \cdot\ CH_2\end{cases} \xrightarrow{C_6H_5CH_2Cl} C_6H_4\begin{cases}CO\cdot N(CH_2C_6H_5)\cdot CH_2\\ CO\text{———}O\text{———}CH_2\end{cases}$$

Anhydro-oxäthylphtalaminsäure-Kalium — Benzyl-anhydro-oxäthylphtalaminsäure

$$\xrightarrow{H_2O + HBr} C_6H_4(COOH)_2 + C_6H_5CH_2NH\cdot CH_2CH_2Br$$

Phtalsäure — Bromäthylbenzylamin

**12.** Zu Aminomerkaptanen gelangt man, indem man die halogenisierten Alkylphtalimide mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in einer Druckflasche etwa eine Stunde auf 100° erhitzt. Die entstehenden Merkapto-phtalimide spaltet man durch Erhitzen mit etwa der vierfachen Menge rauchender Salzsäure auf 180—200° während etwa drei Stunden[1]. So entsteht aus Bromäthylphtalimid über das Merkaptophtalimid das Aminomerkaptan (-chlorhydrat!), aus $\gamma$-Brompropylphtalimid über das Propylmerkaptophtalimid das *$\gamma$-Aminopropylmerkaptan* (-chlorhydrat!):

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}NCH_2CH_2Br + KSH = KBr + C_6H_4\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}NCH_2CH_2SH$$

Bromäthylphtalimid — Merkaptophtalimid

$$\xrightarrow{2\,H_2O + HCl} C_6H_4(COOH)_2 + HCl,\ H_2NCH_2CH_2SH$$

Phtalsäure — Aminomerkaptanchlorhydrat

Im Lichte der neueren Gabrielschen Untersuchungen und in Anbetracht des Umstandes, daß die Aufspaltung des Phtalimidringes weit leichter erfolgt als der Austausch des Broms, ist vielleicht auch hier mit intermediär auftretenden Zwischenprodukten nach Analogie mit der oben angeführten Umsetzung von Bromalkylphtalimiden mit Kalilauge zu rechnen. Doch finden sich in der Literatur darüber keine näheren Angaben.

Bei der Darstellung der Merkaptophtalimide treten indessen Nebenprodukte auf, so bei der Einwirkung des Kaliumsulfhydrats aus Bromäthylphtalimid das *Diphtalimido-äthylsulfid*. In größerer Menge entsteht dieses, wenn man statt des Erhitzens in der Druckflasche am Rückflußkühler kocht[2]. Dieselbe Verbindung kann man auch, allerdings mit mäßiger Ausbeute, durch Umsetzung des Merkaptophtalimidnatriums mit Bromäthylphtalimid bereiten und mit Salzsäure sodann in Phtalsäure und salzsaures Thioäthylamin spalten[3]:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}NCH_2CH_2SNa + BrCH_2CH_2N\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}C_6H_4$$

Merkapto-phtalimidnatrium — Bromäthylphtalimid

$$= BrNa + \left(C_6H_4\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}NCH_2CH_2\right)_2S \xrightarrow{4\,H_2O + 2\,HCl} 2\,C_6H_4(COOH)_2$$

Diphtalimido-äthylsulfid — Phtalsäure

$$+ (H_2NCH_2CH_2)_2S,\ 2\,HCl$$

Thio-äthylaminchlorhydrat

Das Thioäthylamin läßt sich aus der Lösung des Salzes mit festem Kali als stark basisches, fast geruchloses Öl abscheiden.

[1] Gabriel, B. 22, 1138 (1889). — Gabriel und Lauer, B. 23, 88 (1890). — Gabriel, B. 24, 1110 (1891).

[2] Gabriel, B. 24, 1112 (1891). [3] Gabriel, B. 24, 1113 (1891).

**13.** Natürlich kann man in den Halogen-alkylphtalimiden das Halogen auch durch einfache Ammoniak- und Aminreste ersetzen. Dann entstehen bei der Spaltung Alkylendiamin-Abkömmlinge. So wurde durch Kombination von Bromäthylphtalimid mit Piperidin das *n-Amidoäthylpiperidin*, $H_2NCH_2CH_2N\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{CH_2 - CH_2}\rangle CH_2$, gewonnen [1]).

Über Kombinationen mit Anilin, die Darstellung des *Phenyl-äthylen-diamins*, $H_2NCH_2CH_2NHC_6H_5$, und *Diäthylenphenyl-triamins*, $C_6H_5N(CH_2CH_2NH_2)_2$, vergleiche man die Originalliteratur [2]), ebenso über die Umsetzung von Bromäthylphtalimid mit o- und p-Toluidin, mit m-Xylidin, mit $\alpha$- und $\beta$-Naphtylamin, mit Methylanilin [3]) und mit Rhodankalium [4]) sowie über die Darstellung von *Phenoxyäthylamin* [5]), *p-Kresoxyäthylamin* [6]) (aus Bromäthylphenol- bez. Kresoläther und Phtalimidkalium usw.), von *γ-Phenoxypropylamin* [7]) und *Xylenoxy-äthylamin* [8]).

Über Anisidoäthylphtalimid und Amidoäthyl-o-anisidin vergleiche Diefenbach [9]).

**14.** Auch einen triamidierten Kohlenwasserstoff, das *Triaminopropan*, hat Gabriel mit Hilfe seiner Methode zu gewinnen versucht. Er gelangte auch bis zur Triphtalylverbindung desselben, dem *Triphtalimidopropan*, konnte aber das freie Triamin nicht isolieren [10]).

## 3. Ersatz von Hydroxyl durch die Aminogruppe.

### a) Ersatz des Hydroxyls von Alkoholen.

Das Hydroxyl der Alkohole läßt sich verhältnismäßig schwer unmittelbar durch die Aminogruppe ersetzen. *Immerhin ist dies in einigen Fällen mit Hilfe von Chlorzink-Ammoniak ausgeführt worden* [11]).

***Darstellung von Chlorzinkammoniak*** [12]). *Käufliches, fast immer oxychloridhaltiges Chlorzink wird in einer Retorte eingeschmolzen und bis zum Überschuß trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Der überschüssige Chlorwasserstoff wird durch Wasserstoff verdrängt und dann ganz trockenes Ammoniak in das geschmolzene Chlorzink eingeleitet. Die Absorption geht rasch und vollständig und namentlich im Anfang unter starker Temperaturerhöhung vor sich. Nach Beendigung der Operation läßt man im nicht unterbrochenen Gasstrom erkalten. Man erhält so die Verbindung $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ als feste, harte, durchsichtige, oft etwas bräunlich gefärbte und an der Luft nicht zerfließende Masse.*

Methylalkohol und Chlorzinkammoniak bilden bei 16 stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200—220° zu erheblichem Betrage ein Gemenge von Methylderivaten des Ammoniaks. Auch andere Alkohole geben beim

---

1) Gabriel, B. 24, 1120 (1891). — Siehe auch E. Ristenpart, B. 29, 2526 (1896); M. Fränkel, B. 30, 2497 (1897), und vergleiche Ph. Hirsch, B. 23, 964 (1890) sowie W. Baringer, B. 23, 1003 (1890).
2) Gabriel, B. 22, 2223 (1889). — A. Goldenring, B. 23, 1168 (1890).
3) H. E. Newmann, B. 24, 2191 (1891). 4) Gabriel u. Lauer, B. 23, 89 (1890).
5) Chr. Schmidt, B. 22, 3256 (1889). — R. Schreiber, B. 24, 189 (1891).
6) R. Schreiber, B. 24, 190 (1891). 7) J. Lohmann, B. 24, 2631 (1891).
8) G. M. J. Schrader, B. 29, 2401 (1896).
9) R. Diefenbach, B. 27, 928 (1894).
10) Gabriel und Michels, B. 25, 3056 (1892).
11) V. Merz und K. Gasiorowski, B. 17, 623 (1884).
12) V. Merz und P. Müller, B. 19, 2902 (1886).

Erhitzen mit Chlorzinkammoniak Mono-, Di- und Trialkylamine. Hier muß indessen gewöhnlich auf 250—260° erhitzt werden, wodurch man im allgemeinen 50—75% des angewandten Alkohols an Aminen gewinnt. Die Ausbeute ist indessen auch oft niedriger, so beim sekundären Kaprylalkohol (25%). Die wasserentziehende Wirkung des Chlorzinkammoniaks ist von wesentlichem Einfluß. Ohne Zusatz eines solchen Mittels wird nur schlechte Ausbeute erhalten.

### b) Ersatz des Hydroxyls von Phenolen.

Erheblich größere Bedeutung als in der aliphatischen Reihe hat der Ersatz des Hydroxyls durch die Aminogruppe in der aromatischen.

1. *Beim Phenol kommt man mit Chlorzink-Ammoniak zum Ziel*[1]. Viele Versuche, mit alkoholischem[2] oder wäßrigem[3] Ammoniak usw. das Phenol in Anilin zu verwandeln, gaben keine oder nur verschwindend geringe Ausbeute[4]. Auch mit Chlorzinkammoniak erhält man erst oberhalb 300° ausgiebig Anilin und Diphenylamin, bei ca. 350° etwa 70% vom Gewicht des Phenols an Basen. Besonders geeignet ist eine Temperatur von 330°[5]. Die völlig überwiegende Hauptreaktion vollzieht sich in 20 Stunden.

Ein Zusatz von Salmiak und ein großer Überschuß von Chlorzinkammoniak ist für die Ausbeute vorteilhaft[6]. Je weniger Chlorzinkammoniak und Salmiak angewandt werden, desto mehr geht die Ausbeute von Anilin zugunsten von Diphenylamin zurück, besonders wenn länger und höher erhitzt wird. Da Diphenylamin beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak Anilin bildet, erscheint das Verhalten erklärlich.

Ungefähr ebenso wirksam wie Chlorzinkammoniak und Salmiak sind die entsprechenden Bromverbindungen.

**Überführung von Phenol in Anilin mit Chlorzinkammoniak und Salmiak**[7]. 10 g Phenol werden mit 40 g Chlorzinkammoniak und 4 g Salmiak in Druckröhren 20 Stunden auf 330° erhitzt. Der Röhreninhalt wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zu zwei Schichten gelöst. Mit Äther wird Phenol und Diphenylamin extrahiert, aus der salzsauren Lösung das Anilin mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und ausgeäthert, die ätherische Lösung von Phenol und Diphenylamin durch Alkali von Phenol befreit. Man gewinnt so ca. 44% vom angewandten Phenol an Anilin, 38% Diphenylamin und 6% des Phenols zurück.

2. Aus p-Nitrosophenol erhält man *p-Nitrosoanilin durch halbstündiges Erhitzen mit 5 Teilen Ammoniumchlorid, 10 Teilen Ammoniumacetat und etwas Ammoniumkarbonat auf dem Wasserbade*[8]:

$$\underset{\text{p-Nitrosophenol}}{NO \cdot C_6H_4 \cdot OH} \longrightarrow \underset{\text{p-Nitrosoanilin}}{NO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}$$

(bez. chinoide Formel: $NH_2$ oben, N unten, O-Brücke)

---

[1] V. Merz und P. Müller, B. 19, 2901 (1886).
[2] Bolley, Jb. f. Chem. 1870, 540.
[3] Laurent und Hofmann, J. pr. 32, 286.
[4] Man vergleiche M. Berthelot, A. 157, 109 (1871). — Dusard und Bardy, B. 5, 215 (1872); Jb. f. Chem. 1872, 639. — Girard und de Laire, B. 5, 295 (1872). — Drechsel, Moniteur scientifique 1882, 326.
[5] V. Merz und P. Müller, B. 19, 2916 (1886).
[6] Der Zusatz von Salmiak erfolgt wegen der Neigung des Chlorzinks zur Bildung von Doppelsalzen.
[7] V. Merz und P. Müller, B. 19, 2906 (1886).
[8] O. Fischer und E. Hepp, B. 20, 2475 (1887); B. 21, 684 (1888).

Hier vollzieht sich also der Ersatz von Hydroxyl durch die Aminogruppe infolge der paraständigen Nitrosogruppe mit besonderer Leichtigkeit.

**Darstellung von p-Nitrosoanilin aus p-Nitrosophenol**[1]. 1 Teil p-Nitrosophenol wird mit 5 Teilen Salmiak und 10 Teilen trocknem essigsaurem Ammoniak gemischt und die Masse eine halbe Stunde zweckmäßig unter Zusatz von wenig kohlensaurem Ammoniak auf dem Wasserbade digeriert. Die Mischung färbt sich tiefdunkelgrün und scheidet beim Eintragen in kaltes Wasser das gebildete p-Nitrosoanilin in dunkelgrünen Kristallen ab. Der wässerigen, schwach ammoniakalischen Lösung entzieht Äther noch eine kleine Menge derselben Verbindung. Dieselbe wird zur Reinigung in heißem Benzol gelöst, mit wenig Tierkohle gekocht und filtriert. Die hellgrüne Lösung scheidet nach dem Konzentrieren das p-Nitrosoanilin in prächtigen stahlblauen gekrümmten Nadeln vom Schmelzpunkt 173—174° ab. Ausbeute 50% der Theorie.

**3.** Erheblich leichter als die einwertigen reagieren die mehrwertigen Phenole. So gelangt man vom Resorzin durch Erhitzen mit *Salmiak und Ammoniaklösung unter Druck auf 200°* zum m-Amidophenol.

**Überführung von Resorzin in m-Amidophenol**[2]. Man erhitzt 10 g Resorzin mit 6 g Chlorammonium und 20 g 10prozentigem Ammoniak 10 Stunden auf 200°, säuert die schwachgelbe Lösung mit einem großen Überschuß von Salzsäure an und extrahiert das unveränderte Resorzin mit Äther. Nach der Neutralisation mit Natronlauge scheidet sich ein Teil des m-Amidophenols in grünlichen Kristallen aus. Der Rest wird der Mutterlauge durch Äther entzogen. Man reinigt es durch Kristallisation aus Toluol.

Phlorogluzin geht schon beim Überleiten von Ammoniak oder bei gelindem Erwärmen mit wäßriger Ammoniaklösung in *5-Aminoresorzin* oder *Phloramin* über:

$$\text{HO}\cdot C_6H_3(\text{OH})\cdot\text{OH} \xrightarrow[H_2O]{NH_4OH} \text{HO}\cdot C_6H_3(\text{OH})\cdot NH_2$$

Phlorogluzin — 5-Aminoresorzin (Phloramin)

**Überführung von Phlorogluzin in 5-Aminoresorzin.** 10 g feinzerriebenes kristallwasserfreies Phlorogluzin werden in einer weiten Einschmelzröhre mit einem dünnwandigen, 45 ccm bei 0° gesättigten wässerigen Ammoniaks enthaltenden zugeschmolzenen Reagenzglase zusammengebracht, die Luft aus der Einschmelzröhre durch Wasserstoff verdrängt (da das Aminoresorzin durch Luft rasch oxydiert wird) und das Rohr an der vorher schnabelförmig verjüngten Stelle zugeschmolzen. Durch kräftiges Schütteln zerbricht man das Reagenzrohr und schüttelt das Gemisch von Phlorogluzin und Ammoniaklösung — die 0,26 g Ammoniakgas im Kubikzentimeter enthält — gut durch. Nach $1^1/_2$—2 Tagen wird die entstandene klare Lösung im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute 5-Aminoresorzin (Phloramin) vom Schmelzpunkt 146—152°[3].

Bekannt sind die Übergänge von Aurin in Pararosanilin und von Rosolsäure in Rosanilin unter der Einwirkung wäßrigen Ammoniaks[4].

**4.** Über den Austausch von Hydroxyl in Oxychinonen gegen Aminreste vergleiche man S. 1001 des Kapitels „Chinone". (S. a. S. 1004.)

**5.** Eine besonders wichtige Rolle spielt der Ersatz von Hydroxyl gegen die Aminogruppe bei den Naphtolen.

a) Früher gewann man das β-Naphtylamin in der Technik einfach durch Erhitzen von β-Naphtol *mit Ammoniakgas unter Druck*[5].

---

[1]) O. Fischer und E. Hepp, B. 20, 2475 (1897); B. 21, 684 (1888).

[2]) H. Hlasiwetz, A. 119, 202 (1861). — J. Pollak, M. 14, 419 (1893).

[3]) Man vergleiche zu dieser Vorschrift die Originalabhandlung: J. Pollak, M. 14, 419 (1893).

[4]) R. S. Dale und C. Schorlemmer, B. 10, 1016, 1123 (1877).

[5]) D.R.P. 14612 der Badischen (Caro und Holdmann) (1880). — Vgl. C. Graebe. B. 13, 1850 (1880).

b) Ein anderes Verfahren bedient sich wieder des *Chlorzink-* oder besser des *Chlorkalziumammoniaks;* sowohl α- wie — noch leichter — β-Naphtol liefern mit diesem Mittel, auf 200—210° erhitzt, neben etwas Dinaphtylamin[1]) die entsprechenden Naphtylamine in Ausbeuten bis zu 80% des angewandten Naphtols[2]):

α-Naphtol (OH) ⟶ α-Naphtylamin ($NH_2$); β-Naphtol (·OH) ⟶ β-Naphtylamin (·$NH_2$)

Bei Anwendung von Chlorzinkammoniak vermehrt sich die sekundäre Base auf Kosten der primären.

Dioxynaphtaline gehen auf demselben Wege mit Hilfe von Chlorkalziumammoniak in Naphtylendiamine über, so das 2,7-Dioxynaphtalin in 2,7-Naphtylendiamin[3]), das 2,6-Dioxyderivat in 2,6-Naphtylendiamin[4]):

HO· ·OH (2,7-Dioxynaphtalin) ⟶ $H_2N$· ·$NH_2$ (2,7-Naphtylendiamin); HO· ·OH (2,6-Dioxynaphtalin) ⟶ $H_2N$· ·$NH_2$ (2,6-Naphtylendiamin)

Aber auch Erhitzen des Dioxyderivats mit Ammoniak oder Ammoniak und Salmiak unter Druck genügt schon zur Erzeugung des 2,7-Diamins[5]).

**Überführung von 2,7-Dioxynaphtalin in 2,7-Naphtylendiamin**[5]). 60 g 2,7-Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 186° werden mit 400 ccm konzentrierten Ammoniaks zehn Stunden im Autoklaven auf 200—250° erhitzt, die Flüssigkeit sodann abgedampft, der Rückstand mit kalter verdünnter Salzsäure extrahiert und das Diamin mit Lauge gefällt. Erst bei nochmaliger Auflösung und Fällung wird ein reines Produkt erhalten. Ausbeute 14 g.

Das alkalische Filtrat der ersten Fällung liefert beim Ansäuern mit Essigsäure 1,4 g 2,7-Aminonaphtol.

Wie aus der voranstehenden Vorschrift zu ersehen, findet unter Umständen auch nur eine partielle Amidierung statt, indem ein Hydroxyl erhalten bleibt.

6. Auch das Sachssche *Natriumamidverfahren* (2. Bd. 1200) führt gelegentlich zum Austausch eines Hydroxyls gegen die Aminogruppe: Das α-Naphtol substituiert, bei 250° mit Natriumamid behandelt, nicht nur ein Wasserstoffatom, sondern auch das Hydroxyl durch den Ammoniakrest und bildet — in allerdings wenig glatter Reaktion — Naphtylendiamin[6]). Nebenher findet eine Reduktion statt, die zu Naphtalin und Tetrahydronaphtalin führt.

7. Eine namentlich zur *Herstellung von Naphtylaminen* wichtige Methode besteht in der *Umsetzung von Monoaryl-schwefligsäureestern mit wäßrigem Ammoniak unter Druck*[7]). Solche Ester setzen sich erheblich glatter und leichter mit dem Ammoniak um als die freien Naphtole oder Phenole und sind

[1]) G. Benz, B. 16, 8 (1883).
[2]) V. Merz und W. Weith, B. 13, 1300 (1880); 14, 2343 (1881).
[3]) E. Bamberger und Schieffelin, B. 22, 1384 (1889). — M. Lange, Ch. Z. 12, 856 (1888).
[4]) A. Jacchia, A. 323, 132 (1902).
[5]) F. Kaufler und U. Karrer, B. 40, 3262 (1907).
[6]) F. Sachs, B. 39, 3013 (1906).
[7]) D.R.P. 117471 der Badischen. — C. 1901, I, 349. — H. Th. Bucherer, J. pr. 69, 49 (1904); 70, 345 (1904). — H. Th. Bucherer und A. Stohmann, J. pr. 71, 433 (1905). — H. Th. Bucherer und F. Seyde, J. pr. 75, 249 (1907); 77, 403 (1908). — H. Th. (Bucherer und M. Schmidt, J. pr. 79, 369 (1909). — H. Th. Bucherer und A. Uhlmann, J. pr. 80, 201 (1909). — S. a. D.R.P. 121683.

meistens bequem aus dem Phenol und Bisulfit oder Ammoniumsulfit zu gewinnen. Auf diese Weise stellt man jetzt technisch das β-Naphtylamin aus β-Naphtol her:

$$\text{β-Naphtol}\cdot OH \xrightarrow[-NH_4OH]{+SO_3(NH_4)_2} \text{β-naphtyl-schwefligsaures Ammonium}\cdot O\cdot SO_2\cdot NH_4 \xrightarrow{+2\,NH_4OH} \text{β-Naphtylamin}\cdot NH_2,\ SO_3(NH_4)_2$$

β-Naphtol — β-naphtyl-schwefligsaures Ammonium — β-Naphtylamin

**Darstellung von β-Naphtylamin aus β-Naphtol**[1]. Ein Gemisch von 100 g β-Naphtol, 150 ccm einer wäßrigen Ammonsulfitlösung von ca. 40% Gehalt $SO_3(NH_4)_2$ und 100 ccm einer wäßrigen, ca. 20%igen Ammoniaklösung wird nach gutem Durchrühren in einen Autoklaven von reichlich 1/2 l Fassungsvermögen eingefüllt. Da das Naphtol sich in dem Ammoniak nicht auflöst, so sind für diesen Fall mit Rührwerk versehene Druckgefäße besonders geeignet. Es läßt sich die Operation aber auch ohne eine derartige Vorrichtung mit befriedigender Ausbeute durchführen. Die Bildung von β-Naphtylamin beginnt, durch Vermittelung des Ammonsulfits, bereits bei Temperaturen um 100°. Sie wird beschleunigt durch höhere Temperaturen, doch empfiehlt es sich, nicht über 150° hinauszugehen, um die Bildung von β-Dinaphtylamin zu vermeiden. Nach beendigter Reaktion, deren Verlauf am allmählichen Verschwinden des in Natronlauge löslichen β-Naphtols leicht zu verfolgen ist, wird das Reaktionsprodukt von der Mutterlauge, die bei den nächsten Operationen immer wieder von neuem mitverwendet werden kann, getrennt. Behufs weiterer Reinigung wird das rohe β-Naphtylamin mit heißer verdünnter Natronlauge behandelt und dadurch von etwa noch vorhandenem β-Naphtol befreit, worauf man dasselbe in verdünnter Salzsäure löst, von geringen Mengen β-Dinaphtylamin abfiltriert, falls solches bei höheren Temperaturen entstanden sein sollte, und alsdann durch Soda oder besser Natronlauge wieder ausfällt. Ausbeute ungefähr quantitativ.

Ähnlich erhält man aus 100 g 2,7-Amidonaphtol, 200 ccm 40%iger Ammonsulfitlösung und 150 ccm 20%iger Ammoniaklösung bei 130—140° mit ca. 90%iger Ausbeute *2,7-Naphtylendiamin*, aus 100 g 2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure 200 ccm Ammonsulfit-, 150 ccm Ammoniaklösung und 250 ccm Wasser bei 150° in ca. 80%iger Ausbeute *2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure*[2].

Bei dieser letzten Reaktion wird also nur ein Hydroxyl, und zwar das in Stellung 2 befindliche durch die Aminogruppe ersetzt:

$$HO_3S\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot OH \longrightarrow HO_3S\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot NH_2$$

2,8,6-Dioxynaphtalinsulfosäure — 2,8,6-Amidonaphtolsulfosäure

Die Reaktion ist auch in der Benzolreihe ausführbar, wie das folgende Beispiel zeigt.

**Überführung von Resorzin in m-Phenylendiamin**[3]. 100 g Resorzin, 250 ccm 40%ige Ammonsulfitlösung und 250 ccm 20%ige Ammoniaklösung werden in einem ca. 3/4 l fassenden Autoklaven auf 125—140° erhitzt. und zwar solange, bis weder Resorzin noch m-Amidophenol in wesentlichen Mengen vorhanden sind, was durch Ausäthern einer Probe erst bei ätzalkalischer, dann bei mineralsaurer Reaktion festgestellt werden kann, wobei m-Phenylendiamin bez. Resorzin in den Äther übergehen, während m-Amidophenol in der wäßrigen Lösung zurückbleibt. Das im Verlauf der Reaktion entstehende m-Phenylendiamin findet sich teilweise ölig ausgeschieden, teilweise in der wäßrigen Reaktionsflüssigkeit gelöst vor. Um es zu isolieren, muß es aus alkalischer Lösung mittels Äther ausgezogen werden. Während bei der Einwirkung von Bisulfit auf Resorzin Nebenreaktionen vor sich gehen, die wahrscheinlich mit einer Sulfierung des Benzolkerns verknüpft sind, finden diese bei der Einwirkung ammoniakalischen Ammonsulfits anscheinend nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße statt. Ausbeute an m-Phenylendiamin ca. 80%.

---

[1] H. Th. Bucherer, J. pr. 69, 88 (1904).
[2] H. Th. Bucherer, J. pr. 69, 89 (1904).
[3] H. Th. Bucherer, J. pr. 69, 90 (1904).

H. Th. Bucherer, dem wir die Ausarbeitung und Erweiterung der vorstehenden Methode verdanken, gelang es auch, *das Hydroxyl der Naphtole* statt durch den Ammoniakrest *durch Mono- und Dialkylaminogruppen zu ersetzen* (wie umgekehrt solche Gruppen durch Hydroxyl, s. S. 1311). Solche Gruppen treten häufig schwerer ein als der Ammoniakrest. Man erhitzt das Phenol mit Bisulfit (in großem Überschuß), nimmt den Überschuß von Bisulfit durch Mineralsäure fort, kocht das entstandene Schwefeldioxyd weg und gibt dann das betreffende Alkylamin zu:

$$R \cdot OH \longrightarrow R \cdot OSO_2Na \xrightarrow{CH_3 \cdot NH_2} R \cdot NH \cdot CH_3$$

Auch gegen Arylaminreste sind Hydroxyle der Naphtolverbindungen auf dem Wege über die Schwefligsäureester austauschbar[1]), sowie gegen Hydrazinreste[2]).

## c) Ersatz des Hydroxyls von Säuren.

**1.** Wird das Hydroxyl von Karboxylen oder Sulfosäuregruppen durch die Aminogruppe ersetzt, so gelangt man zu den Säureamiden (vgl. auch 2. Bd. 580).

*Diese Operation wird gewöhnlich so ausgeführt, daß man den Ammoniumsalzen der Säuren Wasser entzieht:*

$$R \cdot COONH_4 - H_2O = R \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$$

Eine derartige Säureamidbildung tritt oft beim Erhitzen der Ammonsalze ein[3]). In einigen Fällen, in denen die zu erwartenden Amide unzersetzt destillieren, unterwirft man die Ammoniumsalze der trockenen Destillation[4]) oder destilliert auch gelegentlich ein Gemisch von Chlorammonium und dem Natriumsalz der Säure[5]). Da das freiwerdende Wasser eine Neubildung von Ammoniumsalz aus dem entstandenen Amid bewirken kann, wirkt es der fortschreitenden Amidbildung entgegen[6]). Es empfiehlt sich, das Ammonsalz vor der Destillation zunächst 5—6 Stunden auf 230° im Rohr zu erhitzen[7]). Man erhält dann gewöhnlich 70—80 % Ausbeute an Amid, so aus Ammoniumacetat fast 86 % Acetamid.

**Darstellung von Formamid aus Ammoniumformiat.** 100 Teile kristallisiertes Ammoniumformiat werden fünf Stunden lang im Rohr auf 230° erhitzt. Es bildet sich eine Flüssigkeit, welche 80 Teile eines zwischen 190 und 215° siedenden Destillats liefert. Bei der Rektifikation werden aus diesen 80 Teilen 55 Teile zwischen 200 und 212° siedenden Formamids gewonnen, entsprechend 71 % der Theorie.

**2.** Ein direkter Ersatz des Hydroxyls aliphatischer Säuren durch die Aminogruppe kann nach Letts[8]) auch *durch Destillation* der Fettsäuren *mit Schwefelzyankalium* erreicht werden. Doch sind die Ausbeuten, wie von A. W. Hofmann bestätigt[9]), verhältnismäßig geringe — etwa 30 % der

---

[1]) Siehe H. Th. Bucherer und A. Stohmann, J. pr. 71, 433 (1905) usw.

[2]) Siehe Hartwig Franzen, Habilitationsschrift Heidelberg (1904). — H. Th. Bucherer und M. Schmidt. J. pr. 79, 369 (1909).

[3]) Kündig, A. 105, 277 (1858).

[4]) A. Dumas, A. ch. [2] 44, 142 (1828). — Vgl. Keller, J. pr. [2] 31, 363 (1885).

[5]) Petersen, A. 107, 865 (1888). — Verley, Bl. [3] 9, 690 (1893).

[6]) Vgl. Menschutkin, J. pr. [2] 29, 422, 442, 445 (1884); B. 17, 846 (1884).

[7]) A. W. Hofmann, B. 15, 979 (1882).

[8]) Letts, B. 5, 669 (1872).

[9]) A. W. Hofmann, B. 15, 978 Anm. 2 (1882).

Theorie [1]). Dagegen erhält man bis zu 91 % Ausbeute an Acetamid, wenn man 1 Mol. *Rhodanammonium* mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Eisessig 3—4 Tage am Rückflußkühler bei schwacher Siedehitze digeriert.

Die **Bildung von Formamid aus Rhodanammonium und wasserfreier Ameisensäure** vollzieht sich schon in zwei Tagen. Wendet man 74 %ige Ameisensäure an, so dauert die Reaktion vier Tage. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen über 80 % [2]). Aus Propionsäure läßt sich auf demselben Wege mit Vorteil das *Propionsäureamid* herstellen [3]):

$$R \cdot COOH + CNSNH_4 = RCONH_2 + H_2O + CNSH.$$

Aus aromatischen Säuren entstehen dagegen Nitrile.

### 4. Ersatz von Oxalkyl durch die Aminogruppe.

#### a) Ersatz an „Aryl" gebundener Oxalkyle.

Der Ersatz an Alkyl gebundener Oxalkyle durch die Aminogruppe, d. h. also die Umwandlung aliphatischer Äther nach dem Schema:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5 \cdot NH_2 + C_2H_5OH$$

gelingt nach den bekannten Methoden nicht.

Dagegen vermag man in der aromatischen Reihe bei den Oxyanthrachinonalkyläthern das Oxalkyl sowohl gegen Ammoniak- wie Alkylamin- oder Arylaminreste zu ersetzen. Noch glatter vollzieht sich der Ersatz von Oxaryl- bez. Thioarylgruppen durch die genannten Basenreste. Man vergleiche hierüber das im Abschnitt „Chinone" (S. 980, 981) Gesagte.

#### b) Ersatz an „Acyl" gebundener Oxalkyle (Bildung von Säureamiden).

**1.** In einer Anzahl von Fällen gelingt es, die Ester der Säuren in Säureamide umzuwandeln, d. h. also den Oxalkylrest gegen den Ammoniakrest auszutauschen. A. W. Hofmann [4]) hat über diese Methode und ihre Anwendbarkeit Angaben gemacht. Danach geben mit wäßrigem Ammoniak nur die in Wasser ziemlich löslichen Ester einigermaßen glatt die Amide, so Essigester etwa 70 % Ausbeute; auch Formamid [5]) und Oxamid [6]) lassen sich so gewinnen. Butter- und Valeriansäureester reagieren selbst bei monatelangem Stehen nur ganz geringfügig, und auch alkoholisches Ammoniak beschleunigt die Amidbildung nicht. In kürzerer Zeit — aber unter Bildung von viel Ammonsalz als Nebenprodukt — erfolgt die Reaktion beim Digerieren mit wäßrigem Ammoniak im Rohr bei 100° oder besser 150°.

**2.** Nach E. Fischer und A. Dilthey [7]) geben 3 g Benzoësäureäthylester nach 26 stündigem Erhitzen mit 20 ccm bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks auf 125° nur 0,13 g Amid; der gleiche Versuch bei 175° ausgeführt, lieferte 16,8 % der Theorie. Aus Phenylessigester wurden analog 23,4 % der Theorie bei 125° und 75 % bei 175° an Amid erhalten.

**3.** Einige Ester auch der Fettreihe setzen der Einwirkung des Ammo-

[1]) S. a. A. Kekulé, B. 6, 112 (1873). — Hemilian, A. 176, 7 (1875). — Mehlis, A. 185, 367 (1877).

[2]) J. Schulze, J. pr. [2] 27, 512 (1883); B. 16, R. 2290 (1883).

[3]) Über **Darstellung von Säureamiden aus Säuren und Schwefelstickstoff** vergleiche man Francis, Soc. 87, 1836 (1906).

[4]) A. W. Hofmann, B. 15, 978 (1882). [5]) A. W. Hofmann, B. 15, 978 (1882).

[6]) Liebig, 1834. [7]) F. Fischer und A. Dilthey, B. 35, 855 (1902).

niaks einen ungewöhnlichen Widerstand entgegen, so der Pivalin- (Trimethylessig-) Ester und die Dialkylmalonester[1]) derart, daß die entsprechenden Säureamide auf diese Weise nicht zu erhalten sind[2]).

4. Über den Ersatz von Oxalkyl durch Alkylaminogruppen vergleiche man den Abschnitt: Azylierung der Amino- und Iminoverbindungen (S. 1272 und 1275).

### 5. Ersatz der Nitrogruppe durch die Aminogruppe.

a) Über die Überführung der Nitrogruppe in die Aminogruppe durch Reduktion vgl. S. 203 ff., 1182, 1188, 1189, 1190, 1191 des 2. Bandes.

b) Die direkten Substitutionen der Nitrogruppe durch den Ammoniakrest sind bereits im Abschnitt „Nitrogruppe" (S. 1187) behandelt.

### 6. Ersatz der Sulfosäuregruppe durch die Aminogruppe.

Hierüber findet sich das Wichtigste im Abschnitt „Sulfosäuren" (S. 1049 und 1050 des 2. Bandes).

Hier sei erwähnt, daß die Benzolsulfosäure beim Verschmelzen mit Natriumamid Anilin liefert, wenn auch in schlechter Ausbeute (etwa 10%)[3]):

$$\underset{\text{Benzolsulfosäure}}{C_6H_5 \cdot SO_3H} \xrightarrow{NH_2Na} \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2}$$

Die 1,5-, 1,8- und 2,7-Naphtolsulfosäure ergeben, nach der Sachsschen Methode mit Natriumamid verschmolzen, über 50% Ausbeute an 1,5-, 1,8- und 2,7-Aminonaphtol[4]).

**Darstellung von 1,8-Amidonaphtol aus 1,8-Naphtolsulfosäure und Natriumamid.** 20 g 1,8-naphtolsulfosaures Natrium, 30 g Natriumamid und 40 g Naphtalin werden eine Stunde auf 230° erhitzt, die erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und mit Pikrinsäurelösung das 1,8-Aminonaphtol als Pikrat gefällt. Es scheiden sich 12,5 g Pikrat aus, entsprechend 57% der Theorie.

Beim Verschmelzen des $\beta$-anthrachinonsulfosauren Natriums mit Natriumamid kommt man in ähnlicher Weise zu einem Aminoanthrachinon[5]). Dasselbe hat den Schmelzpunkt 255° und zeigt merkwürdigerweise genau die Eigenschaften des jetzt aus der Literatur gestrichenen Aminoanthrachinons von Böttger und Petersen[6]), so daß nach Sachs in diesem Körper also vielleicht doch eine einheitliche Verbindung vorliegt.

### 7. Ersatz des Schwefligsäurerestes durch die Aminogruppe.

Hierüber ist im Abschnitt „Ersatz des Hydroxyls von Phenolen durch die Aminogruppe" unter 7. das Wichtigste erwähnt (S. 1220).

### 8. Ersatz von Sauerstoff durch die Iminogruppe: Bildung von Säureimiden.

Ätherartig an zwei Alkyle oder Aryle gebundener Sauerstoff ersetzt sich gegen die Iminogruppe auf direktem Wege nicht.

---

[1]) E. Fischer und A. Dilthey, B. 35, 844 (1902).
[2]) Man vergleiche indessen H. Meyer, M. 27, 31 (1906).
[3]) C. L. Jackson und J. F. Wing, B. 19, 902 (1886).
[4]) F. Sachs, B. 39, 3009 (1906). [5]) F. Sachs, B. 39, 3019 (1906).
[6]) Böttger und Petersen, A. 166, 147 (1873). Vgl. dagegen C. Graebe und Blumenfeld, B. 30, 1115 (1897).

Dagegen ist an zwei „Acyle“ gebundener Sauerstoff, wie er in den Anhydriden vorhanden ist, in manchen Fällen gegen die Iminogruppe austauschbar. Gewöhnlich handelt es sich um *Anhydride zweibasischer Säuren, die beim Erhitzen oder Destillieren im Ammoniakstrom in Säureimide* übergehen nach dem Schema:

$$R\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + NH_3 = R\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH + H_2O$$

Bernsteinsäureanhydrid kann so in *Sukzinimid,* Phtalsäureanhydrid in *Phtalimid*[1]). Kampfersäureanhydrid in *Kampfersäureimid* umgewandelt werden.

## 9. Anlagerung von Ammoniak- oder Ammoniak-Abkömmlingen an doppelte Bindungen.

In einer Reihe von Fällen gelingt es, Ammoniak oder Ammoniakderivate wie Hydroxylamin an doppelte Bindungen anzulagern und so Amino- oder Oxyaminoverbindungen zu erzeugen.

### a) Anlagerung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

**1.** Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen zu einer Ammoniakanlagerung nicht befähigt.

**2.** Über die Anlagerung von Ammoniak an ungesättigte Ketone, wie Mesityloxyd und Phoron, die mit Ammoniak Diacetonamin, Triacetonamin und Triacetondiamin liefern[2]), vgl. 2. Bd. 642 f.

Primäre Amine verhalten sich ähnlich dem Ammoniak[3]).

**3.** Von ziemlicher Bedeutung ist die Anlagerung von Ammoniak an doppelte Bindungen ungesättigter Säuren. Diese ist im Abschnitt „Aminosäuren“ besprochen (S. 891, 900 und 907).

**4.** Die Anlagerung von Ammoniak und Aminen an Ketene, wodurch Säureamide bez. Säurealkylamide gebildet werden, ist bereits behandelt (2. Bd. S. 655).

**5.** Über die Anlagerung von Hydroxylamin an ungesättigte Ketone sowohl der Fettreihe wie der hydroaromatischen Gruppe vgl. 2. Bd. 643. Hierbei entstehen Hydroxylaminoketone, die von

---

[1]) Phtalimid entsteht auch beim Erwärmen von Phtalsäure mit Rhodanammonium auf 150—160° in 92%iger Ausbeute: O. Aschan, B. 19, 1398 (1886). — Man vergleiche die Arbeiten von J. F. Thorpe und seinen Mitarbeitern über **Bildung und Reaktionen von Iminoverbindungen:** H. Baron, F. G. P. Remfry und J. F. Thorpe, Soc. 85, 1726; C. 1905, I, 592. — E. F. J. Atkinson und J. F. Thorpe, Soc. 89, 1906; C. 1907, I, 728. — Soc. 91, 578; C. 1907, II, 68. — J. F. Thorpe, Soc. 91, 1004; C. 1907, II, 539. — E. F. J. Atkinson und J. F. Thorpe, Soc. 91, 1687; C. 1907, II, 2053. — C. W. Moore und J. F. Thorpe, Soc. 93, 165; C. 1908, I, 1274. — S. R. Best und J. F. Thorpe, Soc. 95, 8; C. 1909, I, 857. — Soc. 95, 261; C. 1909, I, 1479. — Soc. 95, 685; C. 1909, II, 14. — Soc. 95, 1506; C. 1909, II, 1561. — J. F. Thorpe, Soc. 95, 1901; C. 1910, I, 345. — A. D. Mitchell und J. F. Thorpe, Soc. 97, 997: C. 1910, I, 196. — Soc. 97, 1299; C. 1910, I, 727. — Soc. 97, 2291; C. 1911, I, 225.

[2]) Heintz, A. 174, 133 (1874); A. 198, 42 (1879); A. 203, 336 (1880).

[3]) Vgl. z. B. J. Guareschi, B. 28, R. 160 und 161 (1895).

Harries und seinen Schülern studiert worden sind. Man vergleiche die Originalliteratur[1]).

**6.** Ähnlich lagert sich Hydroxylamin an ungesättigte Säuren an. In zweiter Phase aber entsteht eine Aminosäure, indem die zunächst gebildelte Hydroxylaminosäure durch überschüssiges Hydroxylamin reduziert wird. So ergeben Zimtsäure und Zimtsäureester bei längerem Kochen mit äthylalkoholischem Hydroxylamin Phenyl-$\beta$-alanin, welches sich so mühelos in beliebiger Menge bereiten läßt. (Vgl. S. 901 im Kapitel „Aminosäuren".) Kocht man die Zimtsäure dagegen kürzere Zeit mit methylalkoholischem Hydroxylamin, so entsteht in einfacher Anlagerung $\beta$-Hydroxylamino-$\beta$-phenylpropionsäure[2]).

Bei der Anlagerung von Ammoniak oder Hydroxylamin tritt der Ammoniak bez. Hydroxylaminrest gewöhnlich in $\beta$-Stellung zum Karboxyl[3]).

**7.** Über Anlagerung von Aminen, Hydroxylamin, Hydrazinen, Harnstoffen und Amidinen an dreifache Bindungen vergleiche man 2. Bd. S. 668, 669.

## b) Anlagerung an Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen.

Die *Anlagerung von Ammoniak und Ammoniakderivaten,* wie Hydroxylamin, Formamid usw., *an Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen ist* im Gegensatz zu derjenigen an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen *eine recht allgemeine.* Es entstehen dabei zunächst natürlich Oxyaminoverbindungen wie Aldehydammoniake, Aldehyd- oder Ketonhydroxylamine (resp. durch Wasserabspaltung Oxime), Hydroxamsäuren usw.

$$R \cdot CHO + NH_3 = \underset{\text{Aldehyd-ammoniak}}{R \cdot CH(OH)NH_2}$$

$$R_2 \cdot CO \cdot R + NH_2OH = R \cdot C(OH)(NHOH)R = \underset{\text{Oxim}}{R \cdot C(:NOH)R} + H_2O$$

$$R \cdot COOH + NH_2OH = \underset{\text{Hydroxamsäure}}{R \cdot CONHOH}$$

**1.** Die *Anlagerung von Ammoniak an Aldehyde* kann dazu dienen, Aldehyde aus ihrer ätherischen Lösung als ätherunlösliche Aldehydammoniake zu fällen, indem man trockenes Ammoniakgas einleitet. Diese Aldehydammoniake sind indessen wenig beständig.

Über **Darstellung von Aldehydammoniak** vgl. 2. Bd. 411.

Mit Aminen entstehen aus den Aldehyden unter Wasserabspaltung Aldehydimide:

$$R \cdot CHO + H_2N \cdot R' = R \cdot CH:N \cdot R' + H_2O$$

**2.** Bei der *Einwirkung von Ammoniak auf alkoholisches Methyläthylketon* entsteht neben viel $\alpha, \alpha_1, \beta$-Trimethyl-$\alpha, \alpha_1$-diäthyl-$\gamma$-Ketopiperidin, einem Homologen des Triacetonamins, auch wenig einer Base $C_8H_{17}NO$, die als Homologes des Diacetonamins anzusehen ist. Aus alkoholischem Ammoniak und Methylpropylketon entsteht ein weiteres Analogon des Diacetonamins von der Formel $C_{10}H_{21}NO$. Diese beiden Basen werden als Dimethyl- und Diäthyldiacetonamin bezeichnet[4]).

---

[1]) C. Harries und Schüler, B. 30, 230, 2726 (1897), B. 31, 1371 (1898); B. 32, 1315 (1899); A. 330, 185 (1904). G. Minunni, G. 27, II, 263; C. 1897, II, 900.

[2]) Darstellungsvorschrift: Th. Posner, B. 39, 3519 (1906).

[3]) Ausnahme: Anlagerung von Hydroxylamin an Atropasäure zu $\alpha$-Oxamino-$\alpha$-phenylpropionsäure. Th. Posner, B. 36, 4315 (1903).

[4]) W. Traube, B. 42, 3298 (1909).

3. *Hydroxylamin* erzeugt aus Aldehyden und Ketonen Aldoxime bez. Ketoxime, die bereits im Abschnitt „Aldehyde und Ketone" S. 444 besprochen worden sind.

4. Auch die *Einwirkung von Ammoniak mit Blausäure bez. Zyanammonium* auf Aldehyde und Ketone ist bereits erwähnt (S. 434, 895, 896).

5. Über die Umsetzung von $\alpha$-Ketonsäuren mit Ammoniak zu $\alpha$-Aminosäurederivaten vergleiche man die Originalabhandlung[1]).

Einer ausführlichen Erwähnung bedarf dagegen

6. *Die Leuckart-Wallachsche Methode zur Einführung der Aminogruppe in Aldehyde und Ketone unter gleichzeitiger Reduktion.*

a) Wie Leuckart und seine Schüler gezeigt haben[2]), *können bestimmte Aldehyde und Ketone der aromatischen bez. hydroaromatischen Reihe mit Hilfe von Ammoniumformiat oder Formamid in Amine sowie deren Formylderivate verwandelt werden.* Die mit dieser Umwandlung verbundene Reduktion ist nach Leuckart auf naszierendes Kohlenoxyd zurückzuführen, welches nach Andreaschs Versuchen[3]) beim Erhitzen von Ammoniumformiat entsteht.

Neben primären Basen bilden sich bei diesem Verfahren leicht auch sekundäre und tertiäre Amine, so aus Benzaldehyd z. B. nebeneinander Benzylamin, Formylbenzylamin, Dibenzylamin, Formyldibenzylamin und Tribenzylamin, die primäre Base und ihr Formylderivat hier sogar in untergeordneter Menge, an sekundärer etwa 10—15%, an tertiärer 35—40% des angewandten Aldehyds.

Während Benzaldehyd schon beim Kochen mit Ammoniumformiat die Leuckartsche Reaktion erleidet, muß in anderen Fällen die Substanz im Rohr mit dem Formiat auf höhere Temperatur erhitzt werden. So entsteht aus Benzophenon bei 200—220° mit Ammoniumformiat (4—5 Stunden erhitzen!) fast quantitativ Formylbenzhydrylamin, daraus durch Verseifung mit alkoholischer Salzsäure die freie Base:

$$\underset{\text{Benzophenon}}{(C_6H_5)_2CO} \longrightarrow \underset{\text{Formyl-benzhydrylamin}}{(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CHO} \longrightarrow \underset{\text{Benzhydrylamin}}{(C_6H_5)_2CH \cdot NH_2}$$

Einen anormalen Verlauf nimmt nach Leuckart die Reaktion in der aliphatischen Reihe, so daß ihr Anwendungsgebiet ein beschränktes war, bis Wallach[4]) sie in ihren einzelnen Phasen aufklärte und auch auf Karbonylverbindungen der Fettreihe anzuwenden lehrte.

b) Nach Wallach[5]) kann man den **Reaktionsverlauf** so deuten, daß zunächst das Ammoniumformiat dissoziiert und Ammoniak sich an das Karbonyl anlagert; dann tritt die nun vorhandene freie Ameisensäure als Reduktionsmittel in Wirkung, und die durch die Anlagerung von Ammoniak an das Karbonyl entstandene Hydroxylgruppe wird durch Wasserstoff ersetzt:

---

[1]) E. Erlenmeyer jun., B. 30, 2976 (1897); A. 307, 154 (1899).

[2]) R. Leuckart, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1883, 226. — R. Leuckart, B. 18, 2341 (1885). — Leuckart u. Bach, B. 19, 2128 (1886); 20, 104 (1887). — Leuckart und Janssen, B. 22, 1409 (1889). — Leuckart und Lampe, B. 22, 1851 (1889).

[3]) Andreasch, B. 12, 973 (1879).

[4]) O. Wallach, A. 272, 100 (1892); A. 276, 296 (1893); A. 289, 338 (1895); A. 300, 283 (1898); A. 343, 54 (1905).

[5]) O. Wallach, A. 343, 55 (1905).

$$1.\quad R_2CO + NH_3 = R_2C\langle^{OH}_{NH_2};$$

$$2.\quad R_2C\langle^{OH}_{NH_2} + HCO_2H = R_2C\langle^{H}_{NH_2} + CO_2 + H_2O.$$

Diese Annahme erklärt, warum sich neben primären auch sekundäre und tertiäre Basen bilden können. Das findet statt, wenn eine einmal entstandene primäre oder sekundäre Base Gelegenheit findet, an Stelle von Ammoniak mit noch vorhandenem Aldehyd oder Keton in Reaktion zu treten.

Mit Benzaldehyd würde sich die Reaktion z. B. folgendermaßen abspielen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 \cdot CHO + NH_3 = C_6H_5 \cdot CH\langle^{OH}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot CH\langle^{OH}_{NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5} \longrightarrow (C_6H_5CH_2)_2NH$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5 \cdot CHO + (C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH = C_6H_5 \cdot CH\langle^{OH}_{N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2} \longrightarrow (C_6H_5CH_2)_3N$$

c) Mit dieser Erklärung wurde die — von Wallach alsbald auch verwirklichte — Möglichkeit erschlossen, *statt des Ammoniaks substituierte primäre oder sekundäre Basen bei Gegenwart von Ameisensäure* mit Aldehyden und Ketonen derart umzusetzen, daß neue substituierte Basen entstehen. Das Experiment hat ferner folgendes ergeben:

1. Die Reaktion zwischen Aldehyden oder Ketonen und Ammoniumformiat kann man durch Hinzufügen wasserfreier Ameisensäure oder Essigsäure zum Reaktionsgemisch im Wesentlichen einheitlich leiten.

2. Man kann die Temperatur, die für die Umsetzung nötig ist, meist ziemlich niedrig halten und bekommt infolgedessen als Endprodukt überwiegend die Salze der entstandenen Basen statt der viel schwieriger zerlegbaren Formylverbindungen. Ausnahmslos läßt sich die Bildung der letzteren allerdings nicht vermeiden. Bei Anwendung von aromatischen Basen bilden sich die Formylverbindungen sogar so leicht, daß sie den Reaktionsverlauf beeinträchtigen können.

3. Dadurch, daß man sowohl aliphatische Aldehyde und Ketone einerseits, wie substituierte Ammoniake anderseits verwenden kann, wird das Anwendungsgebiet der Reaktion ein sehr großes. Man kann u. a. leicht zu sekundären und tertiären Basen von gemischtem Typus gelangen.

So gewinnt man *Benzylzyklohexylamin* sowohl durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Hexylaminformiat wie von Hexanon mit Benzylaminformiat, *Monoäthylbenzylamin* aus Benzaldehyd und Äthylaminformiat. Sehr glatt kommt man zum *Benzylpiperidin* durch Erhitzen von Benzaldehyd, Piperidin und Ameisensäure.

**Überführung von Kampfer in Bornylamin und Dibornylamin**[1]. Kampfer wird in kleinen Portionen (es ist nicht ratsam, mehr als ca. 4 g zu einem Versuche zu verwenden) mehrere Stunden bei 220—240° mit ca. $1^1/_2$—2 Teilen Ammoniumformiat im geschlossenen Rohre digeriert. Nach dem Erkalten öffnen sich die Röhren unter starkem Drucke, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen. Ebenso haben sich beträchtliche Mengen Ammoniumkarbonat gebildet. Zu gleicher Zeit aber ist eine zähflüssige Masse entstanden, welche nach dem Waschen mit Wasser bald fest wird. Dieselbe kann durch Destillation mit Wasserdampf oder durch direktes Fraktionieren von unverändert gebliebenem Kampfer getrennt

[1]) R. Leuckart und E. Bach, B. 20, 104 (1887).

werden, siedet bei 290—300° und kristallisiert aus heißem Wasser in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60—61°. Kocht man diese Verbindung mit Salzsäure, so geht sie allmählich unter Abspaltung der Formylgruppe in Lösung und bildet das Chlorhydrat einer Base, die durch Ätzkali abgeschieden und mit Äther aufgenommen werden kann. Nach dem Trocknen mit festem Ätzkali wird der ätherische Auszug fraktioniert und destilliert. Bei 199—200° geht ein beim Erkalten erstarrendes Öl, das Bornylamin $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH-NH_2\end{array}\right.$, über. Der Schmelzpunkt liegt bei 158—160°.

Durch Verseifung des wie oben gewonnenen Rohprodukts und fraktionierte Destillation der Rohbase kann eine Base vom Siedepunkt 334—336° (korr. 342—344°) und vom Schmelzpunkt 59—61° isoliert werden, die aus Dibornylamin, $(C_{10}H_{17})_2NH$, besteht.

Aus 60 g Kampfer erhält man 30 g primäre und 2¼ g sekundäre Base.

Ähnlich wird Desoxybenzoin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, in *α,β-Diphenyläthylamin,* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, verwandelt.

**Darstellung von Benzylanilin aus Benzaldehyd und ameisensaurem Anilin**[1]. 10 g Benzaldehyd, 15 g ameisensaures Anilin und 10 ccm Ameisensäure (1.2) werden etwa 3 Stunden bei 120—125° in schwachem Sieden erhalten. Der noch in geringer Menge vorhandene Aldehyd wird mit Wasserdampf abgeblasen; der Rückstand, mit Alkali übersättigt und mit Äther extrahiert, liefert bei der Destillation im Vakuum außer unangegriffenem Anilin 5 g Monobenzylanilin als bald erstarrendes farbloses Öl, das bei 12 mm zwischen 180 und 200° übergeht und, durch das Chlorhydrat gereinigt, den Schmelzpunkt 32° zeigt.

**Darstellung von Benzylpiperidin aus Benzaldehyd und ameisensaurem Piperidin**[2]. 20 g Piperidin, 24 g Benzaldehyd und 40 ccm Ameisensäure werden 3—4 Stunden auf 180° erhitzt. Der Aldehyd ist dann verbraucht. Die mit Alkali in Freiheit gesetzte Base geht im Vakuum unter 40 mm Druck zwischen 145 und 147° über. Die durch das Chlorhydrat gereinigte Base siedet unter gewöhnlichem Druck bei 248°. Die Ausbeute ist eine vorzügliche. Die Reaktion entspricht dem Schema:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CHO} + \underset{\text{Piperidin}}{NH\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CH_2} = \underset{\text{Benzylpiperidin}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\right\rangle CH_2}$$

## c) Anlagerung an Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindungen.

**1.** *Ammoniak und ebenso primäre Amine verbinden sich mit Schwefelkohlenstoff,* indem sie sich an eine der beiden C:S-Doppelbindungen *zu einer Dithiokarbamin- bez. Alkyldithiokarbaminsäure* anlagern. Diese Dithiokarbaminsäure bildet dann mit überschüssiger Base ein Salz[3]):

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{C\left\langle\begin{array}{l}S\\ S\end{array}\right.} + NH_3 = \underset{\text{Dithiokarbaminsäure}}{H_2N \cdot C\left\langle\begin{array}{l}S\\ SH\end{array}\right.} \xrightarrow{NH_3} H_2N \cdot CSSNH_4$$

**2.** Ganz analog entsteht *aus Kohlenoxysulfid und alkoholischem Ammoniak karbaminthiolsaures Ammonium*[4]):

$$COS + 2\,NH_3 = \underset{\text{Karbaminthiolsaures Ammonium}}{H_2N \cdot COSNH_4}$$

---

[1]) O. Wallach, A. 343, 70 (1905).

[2]) O. Wallach, A. 343, 74 (1905).

[3]) Zeise, Berzelius' Jahrbuch 4, 96 (1825). — A. W. Hofmann, B. 1, 25, 170 (1868). — S. a. Losanitsch, B. 24, 3021 (1891).

[4]) Berthelot, Jb. 1868, 160. — M. Freund und E. Asbrand, A. 285, 173 (1895).

### d) Anlagerung an Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen.

**1.** Hierher gehört der bekannte *Übergang von isozyansaurem Ammonium in Harnstoff* [1]), den man als eine Anlagerung des beim Eindampfen in kleiner Menge freiwerdenden Ammoniaks an die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff auffassen kann:

$$\underset{\text{Ammoniumisozyanat}}{CO:NH;NH_3} \longrightarrow CO:NH + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{Harnstoff}}{H_2N \cdot CO \cdot NH_2}$$

Infolge der Anlagerung des Ammoniaks wird dasselbe stets wieder neu gebildet, bis die Umlagerung — die also eigentlich nur eine Anlagerung ist — quantitativ ist.

**2.** Die *Anlagerung von Ammoniak und Aminen an Isozyanate,* z. B. Phenylisozyanat, *führt* gleichfalls *zu alkylierten bez. dialkylierten Harnstoffen:*

$$\underset{\text{Phenylisozyanat}}{C_6H_5 \cdot N:CO} + \underset{\text{Äthylamin}}{C_2H_5NH_2} = \underset{\text{Phenyl-äthyl-harnstoff}}{C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5}$$

**3.** *Senföle vermögen* nach A. W. Hofmann *Ammoniak und Amine* an die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff *unter Bildung von Alkyl-sulfoharnstoffen zu addieren* [2]):

$$\underset{\text{Äthylsenföl}}{C_2H_5 \cdot N:CS} + NH_3 = \underset{\text{Äthylsulfoharnstoff}}{C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2}$$

### 10. Anlagerung von Ammoniak an Alkylenoxyde unter Ringsprengung.

*Ringförmige Äther vom Typus des Äthylenoxyds vermögen* — mit je nach ihrer Konstitution wechselnder Leichtigkeit und Energie — *Ammoniak und Amine unter Ringsprengung anzulagern.* So gibt das Äthylenoxyd mit Ammoniak den Aminoäthylalkohol oder das Oxäthylamin:

$$\underset{\text{Äthylenoxyd}}{\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> O} + NH_3 = \underset{\text{Aminoäthylalkohol (Oxäthylamin)}}{\begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix}}$$

Nebenher bilden sich Di- und Tri-oxäthylamine, welche man sich durch Reaktion des Oxäthylamins bez. des Di-oxäthylamins mit Äthylenoxyd entstanden denken kann:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!> O \xrightarrow{HO.CH_2.CH_2.NH_2} \underset{\text{Dioxäthylamin}}{\begin{matrix} CH_2OH & & CH_2OH \\ | & & | \\ CH_2 & \cdot NH \cdot & CH_2 \end{matrix}} \xrightarrow{(CH_2)_2O} \underset{\text{Trioxäthylamin}}{N \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2OH \\ -CH_2 \cdot CH_2OH \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2OH \end{matrix}}$$

Diese von Würtz [3]) schon beobachteten Basen lassen sich nach Knorr [4]) durch Destillation im Vakuum leicht voneinander trennen.

Ähnlich dem Ammoniak reagieren Amine [5]), ähnlich dem Äthylenoxyd andere ringförmige Äther, z. B. das Glyzid $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2(OH)$ (mit $-O-$ Brücke zwischen $CH_2$ und $CH$).

Von wesentlichem Einfluß auf die Anlagerung der Basen ist Gegenwart von Wasser, ohne welches in vielen Fällen die Reaktion ausbleibt [6]).

[1]) F. Wöhler, P. A. 12, 253 (1828). [2]) A. W. Hofmann, B. 1, 27 (1868).
[3]) A. Würtz, A. 114, 51 (1860). — A. 121, 228 (1862).
[4]) L. Knorr, B. 30, 909 (1897).
[5]) S. z. B. L. Knorr und E. Knorr, B. 31, 750 (1899): **Synthese von 1-Methylaminopropandiol-2-3 aus Glyzid und Methylamin.** [6]) L. Knorr, B. 31, 729 (1899).

### 11. Einwirkung von Ammoniak auf Anhydride von Karbonsäuren.

a) Anhydride einbasischer Säuren geben mit Ammoniak Säureamide und gleichzeitig Ammoniumsalze nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} R\cdot CO \\ R\cdot CO \end{matrix}\!\!>O + 2\,NH_3 = R\cdot CO\cdot NH_2 + R\cdot COONH_4$$

Diese Methode dient häufig zur **Darstellung von Säureamiden,** indem man Ammoniak in eine Lösung des Säureanhydrids in Äther, Chloroform oder dergleichen einleitet.

Ähnlich dem Ammoniak lassen sich Amine und deren basische Abkömmlinge verwenden. Hier erhitzt man oft das Anhydrid mit dem Amin, namentlich auch in der aromatischen Reihe. Eingehenderes findet sich in dem Abschnitt „Acylierung der Amine" (S. 1278).

b) Anhydride zweibasischer Säuren werden in Ammoniumsalze von Amidsäuren verwandelt, so z. B. Bernsteinsäureanhydrid in sukzinaminsaures, Phtalsäureanhydrid in phtalaminsaures Ammonium:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>O + 2\,NH_3 = \begin{matrix} CH_2\cdot CONH_2 \\ | \\ CH_2\cdot COONH_4 \end{matrix}$$

Bernsteinsäureanhydrid — Sukzinaminsaures Ammonium

Hier vollzieht sich ähnlich wie bei den Alkylenoxyden, aber im allgemeinen mit größerer Leichtigkeit, Sprengung eines heterozyklischen Ringes unter Addition der Elemente des Ammoniaks.

Analog dem Ammoniak verhalten sich viele Amine.

### 12. Einwirkung von Ammoniak auf Laktone.

Manche Laktone, vor allem $\gamma$-Laktone, können ebenfalls durch Ammoniak aufgespalten werden [1]). Es entstehen Oxysäureamide und ähnliche Verbindungen, z. B.:

$$\underbrace{CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2CO}_{O\text{ (Ringschluss CH–O–CO)}} + NH_3 = CH_3\cdot \underset{OH}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CONH_2$$

$\gamma$-Valerolakton — $\gamma$-Oxy-valeriansäureamid

## II. Indirekte Einführung der Amino- und Iminogruppe durch Umwandlung stickstoffhaltiger Substanzen.

Von der direkten Einführung der Amino- bez. Iminogruppe in organische Verbindungen (S. 1199) kann man die Umwandlung stickstoffhaltiger Verbindungen in Amino- oder Iminokörper unterscheiden. Man kann dieselbe auf verschiedenste Weise bewirken.

### 1. Durch Anlagerung.

Für eine solche kommen nur stickstofffreie Addenden in Betracht, da die Einführung stickstoffhaltiger Gruppen bereits Seite 1225 ff. behandelt ist.

#### a) Anlagerung von Wasserstoff an Aldehydimide.

Diese Darstellungsweise für Amine ist im Kapitel „Reduktion" ausführlich behandelt (S. 194, 195).

---

[1]) Vgl. Hans Meyer, Anal. u. Const.-Erm. org. Vbb. 2. Aufl. S. 614.

Erwähnt sei hier eine wichtige praktische Anwendung der Methode zur **Darstellung von Trimethylamin aus Formaldehyd,** die durch Erhitzen mit Salmiak unter Druck ausgeführt wird. Sie beruht auf der kräftig reduzierenden Eigenschaft des Formaldehyds[1]), wodurch wohl das primär entstehende Formaldehydimid zu Methylamin reduziert wird. Durch Reaktion des Methylamins mit überschüssigem Formaldehyd usw. entstehen Di- und schließlich Trimethylamin[2]).

Die Reaktion beginnt langsam schon bei Wasserbadtemperatur, vollendet sich jedoch erst — in wenigen Stunden — beim Erhitzen unter Druck auf 120—160°

$$2\,NH_3 + 3\,CH_2O = 2\,NH_2 \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O;$$
$$2\,NH_3 + 6\,CH_2O = 2\,NH(CH_3)_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O;$$
$$2\,NH_3 + 9\,CH_2O = 2\,N(CH_3)_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Nur die tertiäre Base wird gefaßt, die beiden andern bilden sich indessen höchstwahrscheinlich als Zwischenprodukte. Das Methylamin erhält man auch durch Reduktion von Hexamethylentetramin[3]), dem Kondensationsprodukt des Formimids, welches mit überschüssigem Formaldehyd dagegen wieder Trimethylamin ergibt[4]).

Vorschrift zur **Darstellung von Trimethylamin** (70—80 g Trimethylaminchlorhydrat aus 50 g Salmiak) siehe Originalabhandlung[5]).

### b) Anlagerung an Nitrile.

Die verschiedenen zu Aminoverbindungen führenden *Anlagerungsreaktionen der Nitrile* sind bereits an anderen Stellen dieses Bandes besprochen, und zwar die Anlagerung

$\alpha$) von Wasserstoff S. 174 und S. 691, $\beta$) von Wasser S. 690, $\gamma$) von Schwefelwasserstoff S. 691, $\delta$) von organischen Säuren S. 690, $\varepsilon$) von Säureanhydriden S. 690, $\zeta$) von Hydroxylamin S. 691, $\eta$) von Aminen S. 692.

### c) Anlagerung an Isonitrile.

Dieselbe findet sich ebenfalls an anderer Stelle dieses Bandes behandelt

$\alpha$) die Anlagerung von Wasserstoff S. 697,

$\beta$) die Anlagerung von Fettsäuren S. 697.

## 2. Durch Reduktion stickstoffhaltiger Verbindungen.

Ebenfalls schon besprochen ist die Reduktion

a) von Oximen, 2. Bd. S. 196, 197, 198,

b) von Hydrazonen, 2. Bd. S. 195, 198,

c) von Säureamiden, 2. Bd. S. 173[6]),

---

[1]) J. Plöchl, B. 21, 2117 (1888). — Brochet und Cambier, C. r. 120, 559 (1895); Bl. [3] 13, 411, 533 (1895). — Trillat, Bl. [3] 15, 321 (1896). — S. a. L. Knorr und R. Pschorr, B. 38, 3179 (1905).

[2]) W. Eschweiler, D.R.P. 80520 (1893); B. 38, 880 (1905). — A. Koeppen, B. 38, 882 (1905).

[3]) Vgl. Trillat, Bl. [3] 13, 689 (1895); 15, 321 (1896). — Jean, Bl. [3] 13, 474 (1895). — Knudsen, D.R.P. 143197 C. 1903, II, 271. — S. a. D.R.P. 73812 (Höchst) C. 1894, I, 1071; D.R.P. 148054 (Höchst); C. 1904, I, 134.

[4]) W. Eschweiler, B. 38, 881 (1905).

[5]) A. Koeppen, B. 38, 883 (1905).

[6]) Über die Reduktion von Imiden siehe z. B. C. Neuberg, H. 31, 574 (1901): Reduktion von Sukzinimid zu Pyrrol.

d) von Oxyaminoverbindungen, 2. Bd. S. 219, 220, sowie S. 1226 dieses Abschnittes (Aldehydammoniake) und S. 1227 (Leuckart-Wallachsche Reaktion),

e) von Hydroxylaminoverbindungen, 2. Bd. S. 219, 220,

f) von Isozyansäureestern, 2. Bd. S. 692.

### 3. Durch Spaltung oder Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen.

Von solchen Spaltungen sind bereits besprochen

a) die Spaltung von Isozyaniden, 2. Bd. S. 696,

b) die Spaltung von Senfölen, 2. Bd. S. 700.

Des weiteren gewinnt man Aminoverbindungen

#### c) durch Spaltung von Isozyanaten.

Die Methode ist von historischer Wichtigkeit, da mit ihrer Hilfe von Würtz[1]) die Klasse der aliphatischen Amine entdeckt wurde. Man erhält die Aminbasen durch Destillation der Isozyansäureester mit Kalilauge nach der Gleichung:

$$R \cdot N : CO + 2\,KOH = R \cdot NH_2 + CO_3K_2$$

Man kann so direkt von einem Alkyljodid aus zum entsprechenden Amin gelangen, indem man das Jodid mit zyansaurem Silber erwärmt und das Produkt mit gepulvertem Ätznatron destilliert[2]).

Auf die Rolle, die Hofmann den Isozyanaten beim Abbau der Säureamide zuschreibt, wird bei der Besprechung des Hofmannschen Abbaus (s. unten S. 1248) näher eingegangen.

Die theoretisch wichtige Darstellung der Amine aus Isozyanaten ist in präparativer Hinsicht von nur bescheidener Bedeutung.

#### d) Durch Spaltung von Amidosäuren.

Die beim Erhitzen von Aminosäuren mit Baryt vor sich gehende Spaltung in Amin und Kohlensäure ist 2. Bd. S. 917 besprochen.

#### e) Durch Spaltung von p-Nitrosoarylaminen und p-Nitrosoarylaminkarbonsäuren.

1. Wie Baeyer und Caro[3]) zuerst beim p-Nitrosodimethylanilin gezeigt haben, lassen sich die in Parastellung nitrosierten Alkylarylamine durch Kochen mit Alkalien in p-Nitrosophenol und Alkyl- bez. Dialkylamine zersetzen:

$$\underset{\text{p-Nitrosodimethylanilin}}{(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO} \xrightarrow[KOH]{H_2O} \underset{\text{Dimethylamin}}{(CH_3)_2NH} + \underset{\text{p-Nitrosophenol}}{HO \cdot C_6H_4 \cdot NO}$$

So spaltet sich z. B. p-Nitrosoäthylanilin in Nitrosophenol und Äthylamin, p-Nitrosodiphenylamin in Nitrosophenol und Anilin[4]).

Einige der p-Nitrosobasen lassen sich auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spalten, wie z. B. das p-Nitrosodiphenylamin[5]). Die Nitrosobasen

[1]) A. Würtz, A. 71, 326 (1849).
[2]) V. Meyer und Mitarbeiter, B. 10, 131 (1877).
[3]) A. Baeyer und H. Caro, B. 7, 963 (1874). — Vgl. A. Baeyer und H. Caro, B. 7, 809 (1874).
[4]) M. Ikuta, A. 243, 272 (1887). [5]) M. Ikuta, A. 243, 279 (1887).

der $\alpha$-Naphtylaminreihe können durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sogar noch viel leichter in Nitrosonaphtole und Amine gespalten werden als durch Natronlauge[1]).

**Spaltung von p-Nitrosodimethylanilin in p-Nitrosophenol und Dimethylamin.** 90 Teile Wasser und 10 Teile Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,25 werden in einem mit Kühler verbundenen Kolben zum Sieden erhitzt. Sodann trägt man unter Lüftung des Stopfens 2 Teile salzsaures p-Nitrosodimethylanilin in kleinen Portionen ein, indem man immer wartet, bis die in Öltropfen ausgeschiedene Base sich zum größten Teil gelöst hat. Das Kochen wird fortgesetzt bis die dunkelgrüngelbe Farbe ganz verschwunden und in Rotgelb übergegangen ist, was nach kurzer Zeit stattfindet. Während des Kochens geht der größte Teil des gebildeten Dimethylamins mit den Wasserdämpfen über. Man legt deshalb Salzsäure vor. Zur Reinigung des Dimethylamins braucht das so erhaltene Salz nur durch Kali zersetzt zu werden. Man kann sich auf diese Weise das Dimethylamin leicht in großer Menge und absoluter Reinheit verschaffen[2]).

2. Sehr leicht und glatt spalten sich schon beim Stehen mit Alkalien in der Kälte die 5-Nitroso-alkylanthranilsäuren[3]) in p-Nitrosophenolkarbonsäure und Alkylamin, so die 5-Nitroso-methylanthranilsäure unter Erzeugung von Methylamin (quantitative Ausbeute). Man vergleiche 2. Bd. S. 742, 743.

## f) Durch Spaltung von p-Nitroarylaminen.

Wie das p-Nitrosoanilin[4]), so erfährt auch das p-Nitroanilin, nicht aber das m-Nitroderivat beim Kochen mit Natronlauge eine Spaltung in p-Nitrophenol und Ammoniak[5]):

$$\underset{\text{p-Nitroanilin}}{NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} \longrightarrow \underset{\text{p-Nitrophenol}}{NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH} + NH_3$$

Dieser Weg erscheint geeignet, auch zu Alkyl- bez. Dialkyl-aminen zu gelangen.

## g) Durch Spaltung von Alkylarylaminen mit Bisulfit.

Nach H. Th. Bucherer[6]) lassen sich manche Alkylarylamine — vor allem der Naphtalinreihe — mit Alkalibisulfit in arylschwefligsaures Alkali und Alkylamin verwandeln:

$$Ar \cdot NH \cdot R \xrightarrow{SO_3HNa} Ar \cdot OSO_2Na + R \cdot NH_2$$

Da solche arylschwefligsauren Salze mit Ammoniak unter bestimmten Bedingungen in Arylamin übergehen können,

$$Ar \cdot OSO_2Na + 2\,NH_3 = Ar \cdot NH_2 + NH_4 \cdot OSO_2Na$$

hat man es in der Hand, das entstandene Arylamin von neuem zu alkylieren und zu spalten, also mit einer bestimmten Menge Arylamin unbegrenzte Mengen eines aliphatischen Alkyl- oder Dialkyl-amins zu erzeugen.

Die Reaktion hat ihre Grenzen: es muß ein Alkylarylamin angewandt werden, dessen Alkyl- oder Dialkylaminrest sich leicht abspalten läßt und dessen Regenerierung bequem vonstatten geht. Hauptsächlich kommen Amine der Naphtalingruppe in Betracht.

Eine Alkylaminogruppe läßt sich bei diesem Verfahren im allgemeinen schwerer einführen, aber leichter abspalten als der Ammoniakrest.

---

[1]) L. Wacker, A. 243, 306, 307 (1887).
[2]) Baeyer und Caro, B. 7, 964 (1874).
[3]) J. Houben und W. Brassert, B. 40, 4741 (1907). — J. Houben und E. Kellner, B. 42, 2757 (1909).
[4]) O. Fischer u. E. Hepp, B. 20, 2475 (1887). [5]) P. Wagner, B. 7, 76 (1874).
[6]) H. Th. Bucherer, J. pr. 70, 359 (1904). — D.R.P. 121683. — Vgl. Zitat [7]) auf S. 1220.

### h) Durch Spaltung mehrfach alkylierter und zyklischer Basen.

#### α) Nach A. W. Hofmann[1]).

1. Wie durch Erhitzen mit Halogen-, besonders Jod-alkylen, das Ammoniak in alkylierte Basen umgewandelt werden kann (s. S. 1267), so können Tri- und Dialkylamine umgekehrt durch Erhitzen ihrer Halogenhydrate entalkyliert und in primäre Basen, ja sogar in Ammoniak übergeführt werden:

$$\underset{\text{Triäthylaminchlorhydrat}}{N(C_2H_5)_3 \cdot HCl} \longrightarrow \underset{\text{Diäthylamin}}{NH(C_2H_5)_2} + \underset{\text{Chloräthyl}}{C_2H_5Cl}$$

$$\underset{\text{Diäthylamin-chlorhydrat}}{NH(C_2H_5)_2 \cdot HCl} \longrightarrow \underset{\text{Äthylamin}}{NH_2 \cdot C_2H_5} + C_2H_5Cl$$

$$\underset{\text{Äthylaminchlorhydrat}}{NH_2C_2H_5 \cdot HCl} \longrightarrow \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + C_2H_5Cl$$

Technisch gewinnt man auf diese Weise Methylchlorid aus Trimethylamin.

In einigen Fällen läßt sich ein an Stickstoff gebundenes Alkyl schon mit siedender Jodwasserstoffsäure abtrennen[2]) (beim positiven Ausfall der Zeiselschen Methoxylbestimmung [S. 596] in Betracht zu ziehen!).

Auch die Halogenide der quartären Basen erleiden beim Erwärmen Zerfall in Halogenalkyl und Trialkylamine[3]):

$$\underset{\text{Tetramethyl-ammoniumjodid}}{(CH_3)_4NJ} \longrightarrow \underset{\text{Trimethylamin}}{(CH_3)_3N} + \underset{\text{Jodmethyl}}{JCH_3}$$

Sind die Alkyle der Ammoniumverbindung verschieden, so spaltet sich in der Hauptsache gewöhnlich das Methyl ab[4]) (ähnlich wie bei der Bromzyanreaktion; s. unten S. 1237), beim Erwärmen der wäßrigen Lösung der Ammoniumsalze nach E. Wedekind unter Umständen aber auch der kohlenstoffreichste Alkylrest[5]).

Auch beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge lassen sich einige Tetralkylammoniumsalze in tertiäre Basen überführen, so das Additionsprodukt von Dimethylanilin und Jodäthyl in Dimethylanilin usw.[6]).

Außer den Salzen der quartären Basen sind auch diese selbst, wie schon von A. W. Hofmann[7]) gefunden worden ist, in Trialkylamine überführbar. Sie spalten bei der Destillation Alkohol ab:

$$(CH_3)_4NOH \longrightarrow (CH_3)_3N + CH_3OH$$

2. Von besonderer Bedeutung ist die ebenfalls von A. W. Hofmann[8]) gefundene, von Ladenburg[9]) in ihrem Wesen erkannte und von G. Merling[10]) bewiesene Spaltung zyklischer Ammoniumbasen bei der Destillation. So geht

[1]) A. W. Hofmann, Jb. 1860, 343. [2]) Siehe z. B. Busch, B. 35, 1565 (1902).

[3]) Lawson und Collie, Soc. 53, 624 (1888).

[4]) W. Lossen, A. 181, 377 (1876). — Collie und Schryver, Soc. 57, 767 (1890).

[5]) E. Wedekind, B. 35, 767 (1902). — Vgl. E. Wedekind, B. 32, 3563 (1899). — W. J. Pope und A. W. Harvey, Soc. 79, 831 (1901).

[6]) A. Claus und Rautenberg, B. 14, 620 (1881). — A. Claus und H. Howitz, B. 17, 1324 (1884). — A. Claus und H. Hirzel, B. 19, 2785 (1886).

[7]) A. W. Hofmann, A. 78, 281 (1851). — V. Meyer und Lecco, A. 180, 184 (1876). — W. Lossen, A. 181, 378 (1876). — N. Collie und Schryver, Soc. 57, 767 (1890).

[8]) A. W. Hofmann, B. 14, 661 (1881). [9]) B. A. Ladenburg, B. 16, 2058 (1883).

[10]) G. Merling, B. 17, 2139 (1884); B. 19, 2628 (1886); A. 264, 310 (1891). — Historische Bemerkungen: G. Merling, B. 19, 2629 (1886). — S. a. W. C. Howard und W. Roser, B. 19, 1596 (1886). — A. Eykman, B. 25, 3071 (1892). — R. Willstätter, B. 33, 365 (1900).

das N-Dimethylpiperidiniumhydroxyd, das leicht aus dem Jodid mit Silberoxyd erhalten wird, beim Erhitzen in des-Dimethylpiperidin[1]) über:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\diagdown\\ CH_2-CH_2\diagup\end{array}\right. \overset{CH_3}{\underset{OH}{N\cdot CH_3}} \longrightarrow CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\diagdown\\ CH=CH_2\end{array}\right. \overset{CH_3}{N\cdot CH_3} + H_2O$$

N-Dimethyl-piperidiniumhydroxyd — des-Dimethyl-piperidin

Hier findet also nicht die Abspaltung von Methylalkohol, sondern die von Wasser statt. Lagert man nun aber wieder Jodmethyl an die Base an und stellt daraus mit Silberoxyd die entsprechende quartäre Base her, so liefert diese bei der Destillation unter Abspaltung von Methylalkohol (s. oben unter 1.) Trimethylamin, daneben „Piperylen", einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der durch Wasserabspaltung aus dem primär zu erwartenden ungesättigten Alkohol hervorgeht:

$$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3OH \longrightarrow \underset{\text{Piperylen}}{CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2} + H_2O + \underset{\text{Trimethylamin}}{N(CH_3)_3} + CH_3OH$$

Die unter Ringsprengung vor sich gehende Reaktion der zyklischen Basen ist in einer großen Zahl von Fällen, namentlich in der Reihe der Alkaloide, ein ausgezeichnetes Mittel zum Abbau von Basen unbekannter Konstitution gewesen, und von Merling[2]), Ladenburg[3]), Willstätter[4]), Knorr[5]), Pschorr[6]) und anderen Forschern erfolgreich benutzt worden.

### β) Nach J. v. Braun.

v. Braun hat zwei wichtige Methoden zur Spaltung mehrfach alkylierter und zyklischer Basen ausgearbeitet. Da sie noch nicht so eingebürgert sind wie die altbekannten Hofmannschen Spaltungen, sind sie im folgenden besonders ausführlich besprochen.

**1.** Spaltung mit Bromzyan.

**a)** Um trialkylierte Basen zu sekundären abzubauen[7]), bedient man sich des Bromzyans, mit welchem die Amine zum Teil sehr heftig reagieren. In erster Phase bildet sich ein Additionsprodukt, das unter Abspaltung von Bromalkyl in zweiter Phase ein disubstituiertes Zyanamid erzeugt[8]):

$$\begin{array}{l}R_1\\R_2\\R_3\end{array}\!\!\!>N + BrCN = \begin{array}{l}R_1\\R_2\\R_3\end{array}\!\!\!>N\!<\!\begin{array}{l}Br\\CN\end{array}$$

$$\begin{array}{l}R_1\\R_2\\R_3\end{array}\!\!\!>N\!<\!\begin{array}{l}Br\\CN\end{array} = R_1Br + \begin{array}{l}R_2\\R_3\end{array}\!\!\!>N\cdot CN$$

---

[1]) Über die Nomenklatur vergleiche man R. Willstätter, A. 317, 268 (1901).

[2]) G. Merling, B. 24, 3108 (1891); A. 264, 314 (1891).

[3]) A. Ladenburg, B. 16, 2057 (1883) usw. [4]) R. Willstätter, B. 33, 368 (1900) usw.

[5]) L. Knorr und W. Schneider, B. 39, 1414 (1906) usw.

[6]) R. Pschorr und H. Einbeck, B. 40, 1980 (1907). — R. Pschorr, B. 40, 1984 (1907) usw.

[7]) J. v. Braun, B. 33, 1438, 2728, 2734 (1900). — J. v. Braun und Schwarz, B. 35, 1279 (1902). — J. v. Braun, B. 36, 2286, 2651 (1903).

[8]) Über Anwendung der von A. Werner, A. 322, 261 (1902), entwickelten Hypothese über die Wertigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen zur Erklärung der Bromzyanreaktion vergleiche man J. v. Braun, B. 40, 3933 (1907) Anm. 2.

Das Brom tritt zusammen mit dem kleinsten Radikal aus. Die Methode läuft also darauf hinaus, das kleinste Radikal trialkylierter Amine durch den CN-Rest zu ersetzen. Da dieser durch nachfolgende Behandlung mit Säuren verseift und abgespalten werden kann, ist die Möglichkeit gegeben, von tertiären zu sekundären Aminen zu gelangen:

$$\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>N\cdot CN \longrightarrow \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>N\cdot COOH \longrightarrow \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}\!\!>N\cdot H + CO_2$$

Die Reaktion ist also gewissermaßen ein Gegenstück zur Hofmannschen Alkylierung der Amine.

Die erste Phase der Reaktion ist wie alle derartigen Anlagerungsreaktionen sehr abhängig von der Größe, Natur und Verzweigung der Kohlenstoffketten des tertiären Amins. In den meisten Fällen erhält man jedoch nahezu quantitative Ausbeuten an Endprodukt. (Die Produkte der ersten Phase sind wie alle Ammoniumverbindungen mit zwei negativen Substituenten sehr unbeständig.)

Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffketten nimmt die Intensität der Bromzyanreaktion ab. Durch Einführung von ungesättigten (Alkyl-) oder verzweigten (Isopropyl-) Ketten erleidet sie keine Depression, wohl aber drückt die Anwesenheit des Phenylrestes die Reaktionsfähigkeit ganz bedeutend herunter[1]).

Alle tertiären Amine, die neben der Benzylgruppe Methyl, Äthyl, die Propylreste oder Phenyl enthalten, liefern beim Behandeln mit Bromzyan mit Leichtigkeit Benzylbromid; tritt aber noch ein Allyl am Stickstoff auf, so wird Allylbromid in Freiheit gesetzt, und das Benzyl findet sich im entstandenen Zyanamid vor. Daraus ergibt sich, daß das Benzyl mit Bezug auf die Leichtigkeit, mit der es vom Stickstoff losgelöst wird, allen bisher untersuchten Radikalen, mit Ausnahme des Allyls, vorangeht.

Nach obiger Methode wurde z. B. umgewandelt: Dipropylbenzylamin in *Dipropylzyanamid*, $(C_3H_7)_2N \cdot CN$, Diäthylbenzylamin in *Diäthylamin*, Methylbenzylanilin in *Methylphenylzyanamid*, $(CH_3)(C_6H_5)N \cdot CN$, Allyldibenzylamin in *Dibenzylzyanamid*, $(C_7H_7)_2N \cdot CN$. Methyldiphenyl- und Triphenylamin konnten hingegen weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen mit Bromzyan in Reaktion gebracht werden. Dagegen gelingt die Reaktion, wenn auch nicht leicht, beim Diphenylamin und führt zum *Diphenylzyanamid*, $(C_6H_5)N \cdot CN$. Ebenso konnten Tetramethyldiamido-di- und -tri-phenylmethan zu den entsprechenden dimethylierten Basen[2]), Dimethyl-p- und -o-toluidin in die sonst schwer erhältlichen *Monomethyltoluidine* übergeführt werden[3]).

**Überführung von Dimethylanilin in Phenylmethylzyanamid**[4]). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin 1 Mol.-Gew. Bromzyan einwirken, so löst sich zunächst letzteres auf; nach kurzer Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit etwas, wird grün und scheidet allmählich einen festen Körper ab; bald darauf ist sie zu einer halbfesten Masse erstarrt. Durch Zusatz von Äther wird ein fester, weißer Körper abgeschieden, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol sich als Phenyltrimethylammoniumbromid erweist. Das ätherische Filtrat hinterläßt beim Verdunsten einen Rückstand, der bei 10 mm und 134° siedet und in der Vorlage erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 28°. Die Substanz besteht aus Phenylmethylzyanamid, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot CN$. Das Mengenverhältnis des Ammoniumbromids zum Zyanamid ist ungefähr 2:3.

---

[1]) J. v. Braun und Schwarz, B. 35, 1280 (1902).

[2]) J. v. Braun, B. 37, 633, 2670 (1904).

[3]) J. v. Braun, B. 41, 2151 und 2108 (1908). — S. a. F. Sachs und Weigert, Entmethylierung des Dimethyl-p-cumidins B. 40, 4356 (1907) und vergleiche auch v. Braun, B. 43. 1353 (1910).

[4]) J. v. Braun, B. 33, 1448 (1900).

**Darstellung von Methyl-o-toluidin aus Dimethyl-o-toluidin**[1]. Man erwärmt Dimethyl-o-toluidin mit der berechneten Menge Bromzyan mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Das neben ätherunlöslichem, bei 200° sich verflüchtigendem Trimethyl-o-tolylammoniumbromid in einer Ausbeute von 75% der Theorie gebildete o-Tolyl-methyl-zyanamid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)CN$, stellt ein farb- und geruchloses Öl vom Siedepunkt 135—136° bei 8 mm dar. Es wird mit 30%iger Schwefelsäure 20 Stunden lang gekocht und dadurch in einer Ausbeute von 85%, die auch bei weiterem Kochen nicht merklich steigt, in Methyl-o-toluidin vom Siedepunkt 207—208° verwandelt. Nebenher entsteht in geringer Menge Dimethyl-diamido-di-o-tolylmethan vom Schmelzpunkt 89°.

**Darstellung von Methyl-p-toluidin aus Dimethyl-p-toluidin**[2]. Dimethyl-p-toluidin reagiert mit Bromzyan wesentlich energischer[3] als das o-Derivat unter starker Erwärmung und Aufschäumung, so daß bei Verarbeitung größerer Mengen die Anwendung recht geräumiger Gefäße zu empfehlen ist. Das sich neben ätherunlöslichem Trimethyl-tolyl-ammoniumbromid bildende p-Tolylmethyl-zyanamid, $CH_3 \cdot C_6H_4N(CH_3)CN$, ist in Äther löslich, siedet unter 9 mm Druck völlig konstant bei 147° und erstarrt beim Erkalten zu weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 45°. Man erhält aus 100 g Base 76 g Zyanamid. Dasselbe verseift sich weit leichter als das o-Derivat, schon bei einstündigem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure, und bildet in nahezu berechneter Menge Methyl-p-toluidin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_3$, vom Siedepunkt 212°.

Zur Umwandlung sekundärer in primäre Amine ist die Methode ersichtlich nicht zu verwenden. Der Versuch, Methylenbasen der Formel $CH_2(NR_2)_2$, die sich nach Henry[4]) glatt aus Formaldehyd und sekundären Aminen erhalten lassen, nach dem Schema

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>N\cdot CH_2\cdot N\!<\!\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\CN\end{matrix}\!\!>N-CH_2-N\!<\!\!\begin{matrix}R\\CN\end{matrix} \longrightarrow 2\,RNH_2 + CH_2O + 2\,CO_2 \text{ usw.}$$

in primäre Amine zu verwandeln, führte ebenfalls nicht zum Ziele; denn es ergab sich, daß bei der Einwirkung des Bromzyans auf die Methylenbasen die Methylengruppe herausgespalten wird, die (mit R bezeichneten) Alkyle indessen mit dem Stickstoff verbunden bleiben. Die Reaktion, die sich wohl durch die Gleichung

$$R_2N\cdot CH_2\cdot NR_2 + 2\,BrCN = \begin{matrix}Br\\CN\end{matrix}\!\!>N(R_2)\cdot CH_2\cdot N(R_2)\!<\!\!\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} = CH_2Br_2 + 2\,CN\cdot NR_2$$

wiedergeben läßt, führt direkt zur Bildung der Zyanide sekundärer Basen, also nicht zu einer Entalkylierung[5]).

Verschiedenartig ist das Verhalten des Bromzyans gegenüber solchen tertiären Stickstoffderivaten, die einen negativen Rest, wie COR, CHO, $SO_2 \cdot C_6H_5$, COOR, NO, CN, CSSR, Cl, OH tragen[6]). Einige solcher Verbindungen reagieren mit dem Bromzyan weder in der Wärme noch in der Kälte. Nitrosamine, Zyanamide und Dithiourethane werden in der Kälte nicht angegriffen, verharzen aber in geringem Grade beim Erwärmen. Geschwefelte, gechlorte und hydroxylierte Stickstoffderivate zeigen schon in der Kälte und bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels eine große Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Bromzyan.

Negativ substituierte Stickstoffderivate mit der dem Stickstoff benachbarten Gruppierung $>C:O$, $>CS$, $-C\vdots N$, $-N:O$ und $-SO_2-$ haben anscheinend keine Neigung, mit dem Bromzyan (nach vorübergehender additioneller Aufnahme desselben) in Reaktion zu treten.

---

1) J. v. Braun, B. 41, 2151, 2152 (1908).
2) J. v. Braun, B. 41, 2108, 2109 (1908).
3) Vgl. S. 1239.
4) L. Henry, Bull. ac. roy. Belg. [3] 26, 200 (1893).
5) J. v. Braun und E. Röver, B. 36, 1196 (1903).
6) J. v. Braun, B. 36, 2286 (1903).

Während Oxime, $R_2C:NOH$, mit freiem Hydroxyl vom Bromzyan außerordentlich energisch angegriffen werden, verhalten sich die zugehörigen Äther, $R_2C:NOR$, ganz indifferent[1]).

Dibenzylhydroxylamin, $(C_7H_7)_2NOH$, erleidet unter der Einwirkung des Bromzyans im wesentlichen dieselbe Spaltung, die es auch sonst zuweilen (zum Beispiel beim Behandeln mit salzsäurehaltigem Eisessig) zeigt: Es zerfällt in Benzaldehyd und Benzylamin[2]).

**b)** Besonders interessant ist die Einwirkung des Bromzyans auf zyklische Basen, namentlich seit den neueren Untersuchungen v. Brauns[3]). Die älteren Untersuchungen dieses Autors hatten ergeben, daß sich das Bromzyan zunächst ebenfalls an den Stickstoff addiert, so z. B. beim Chinolin, daß aber die zweite Phase nicht zu einer Ringsprengung, sondern unter Verschiebung des Bromatoms zu einem N-Zyan-bromdihydrochinolin führt[4]):

CH, N — Chinolin → N, CN Br — Brom-zyan-chinolin → CHBr, N, CN — N-Zyan-brom-dihydrochinolin

In p-Stellung alkylierte tertiäre aromatische Basen reagieren mit Bromzyan energischer als die nicht alkylierten[5]).

Mit N-Methylpiperidin reagiert Bromzyan glatt und ohne Verharzung nur bei Anwendung eines Verdünnungsmittels (Äther). Es entstehen zwei Verbindungen, das N-Zyanpiperidin, das durch Kochen mit Mineralsäure in Piperidin verwandelt werden kann, und das Dimethylpiperidiniumbromid[6]), letzteres infolge von Anlagerung des in der ersten Phase gebildeten Brommethyls an die Ausgangsbase:

$$\underset{\text{N-Methylpiperidin}}{C_5H_{10}:N\cdot CH_3} + \underset{\text{Bromzyan}}{CNBr} = \underset{\text{N-Zyan-piperidin}}{C_5H_{10}:N\cdot CN} + \underset{\text{Brommethyl}}{Br\cdot CH_3},$$

$$C_5H_{10}:N\cdot CH_3 + BrCH_3 = \underset{\text{Dimethylpiperidinniumbromid}}{C_5H_{10}N(CH_3)_2Br}$$

Sind bloß zwei Valenzen des Stickstoffs im Ring verankert wie bei den N-Alkylpiperidinen, die dritte aber an ein einwertiges Radikal R gebunden, so kann die zweite Phase der Bromzyanreaktion einen verschiedenartigen Verlauf nehmen. Dort, wo sich das Radikal R besonders leicht ablösen läßt — und die Haftfestigkeit der Radikale bewegt sich, wie oben bereits erwähnt (S. 1237), in weiten Grenzen[7]) — bleibt der Ring intakt und R tritt als RBr aus wie beim N-Methylpiperidin:

$$X\langle\rangle N\cdot R + BrCN = X\langle\rangle N\cdot CN + BrR$$

Ist aber das Radikal R fester an den Stickstoff gebunden, die Ring-

---

[1]) J. v. Braun, B. 36, 2290 (1903).

[2]) J. v. Braun, B. 36, 2289 (1903). — Über die Einwirkung von Bromzyan auf Benzylzyanid vergleiche man J. v. Braun, B. 36, 2651 (1903).

[3]) J. v. Braun, B. 40, 3914 (1907) und die folgenden Abhandlungen.

[4]) J. v. Braun, B. 33, 1439, 1440 (1900). — Vgl. a. J. v. Braun, B. 33, 2734 (1900).

[5]) J. v. Braun, B. 40, 3922 (1907); B. 41, 2109 Anm. 1 (1908).

[6]) J. v. Braun, B. 33, 2734 (1900).

[7]) Vgl. darüber noch besonders J. v. Braun, B. 40, 3933 (1907).

bindungen aber lockerer infolge struktureller Eigentümlichkeiten, so kann die Bindung des Stickstoffs an R erhalten bleiben und eine Ringsprengung eintreten:

$$X\langle\rangle N\cdot R \xrightarrow{BrCN} X\langle\rangle N\begin{smallmatrix}R\\ CN\end{smallmatrix}(Br) \longrightarrow X\langle\begin{smallmatrix}N\langle\begin{smallmatrix}R\\ CN\end{smallmatrix}\\ Br\end{smallmatrix}$$

Da man es in vielen Fällen in der Hand hat, als Radikal R einen fester oder lockerer haftenden Rest einzuführen, so läßt sich die Bromzyanreaktion also erheblich beeinflussen.

In späteren Versuchen v. Brauns hat sich herausgestellt, daß die Bromzyanaufspaltung zyklischer Basen einen viel weiteren Umfang hat als ursprünglich vorauszusehen war, und daß sie sich, soweit der Piperidin- und Tetrahydrochinolinring in Betracht kommt, auf alle Verbindungen $X\langle\rangle N\cdot R$ erstreckt, worin R irgendeine zum Methyl homologe Kohlenstoffkette bedeutet [1]). Ausgeschlossen sind nur Basen mit Benzyl- und Allylresten, da diese beiden Radikale bezüglich der Haftfestigkeit unterhalb des Methyls stehen, diese Haftfestigkeit aber für den Verlauf der Bromzyanreaktion von entscheidender Bedeutung ist.

Die Methode ergänzt sich namentlich mit der unten (S. 1242) beschriebenen Halogenphosphormethode desselben Autors in glücklicher Weise derartig, daß nunmehr die Aufspaltung einer jeden tertiären Base mit Bromzyan und Halogenphosphor als möglich erscheint. Entweder es wird der Base mit Bromzyan sofort das Radikal R entzogen und das nach der Verseifung des Zyanamids $X\langle\rangle N\cdot CN$ resultierende sekundäre Amin $X\langle\rangle NH$ mit Halogenphosphor (s. u.) in eine offene Verbindung verwandelt,

$$X\langle\rangle NH \xrightarrow{C_6H_5COCl} X\langle\rangle N\cdot COC_6H_5 \xrightarrow{PCl_5} X\langle\begin{smallmatrix}NH\cdot COC_6H_5,\\ Cl\end{smallmatrix}$$

oder es findet mit Bromzyan sofort eine Aufspaltung des Ringes statt, was sich als der einfachste Fall und die einfachste aller bisher bekannten Aufspaltungen stickstoffhaltiger Ringe überhaupt darstellt.

Mit Hilfe dieser Methode lassen sich sowohl Basen mit einer $\beta$-$\gamma$-Doppelbindung wie Tropidin (I), als auch tertiäre Isohydroindol- und Isotetrahydrochinolin-derivate (II und III) mit einem ringförmig gebunden Benzylrest

$$\text{I}\quad \begin{matrix}CH_2-CH-CH\\ |\quad\quad |\quad\quad \| \\ |\quad N\cdot CH_3\ \ CH\\ |\quad\quad |\quad\quad | \\ CH_2-CH-CH_2\end{matrix}\qquad \text{II}\quad C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}\rangle N\cdot CH_3\qquad \text{III}\quad C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}\rangle N\cdot CH_3,$$

Tropidin — N-Methyl-isodihydroindol — Narkotin

weiterhin ganz allgemein tertiäre Amine mit den verschiedensten aromatischen Resten am Stickstoff in gebromte Zyanamide verwandeln, und dieselbe Umwandlung ist möglich, wenn die $\beta$-$\gamma$-Doppelbindung oder der ringförmig gebundene Benzylrest fehlen, der Stickstoff aber mit einem etwas größeren Fettalkylrest beladen ist: Isoamylpiperidin wird so gut wie quantitativ in *ε-Bromamyl-isoamylzyanamid* verwandelt [2]),

$$CH_2\langle\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\rangle N\cdot C_5H_{11} \longrightarrow Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CN)C_5H_{11},$$

N-Isoamyl-piperidin — ε-Bromamyl-isoamyl-zyanamid

beim Butylpiperidin der Butylrest nur in ganz untergeordnetem Maße als Brom-

[1]) J. v. Braun, B. 42, 2035 (1909). — Vgl. auch J. v. Braun, B. 42, 2219 (1909).
[2]) J. v. Braun, B. 40, 3914 (1907).

butyl abgespalten, in der Hauptsache aber der Ring aufgesprengt und ε-Brom-amyl-butyl-zyanamid erzeugt:

$$\underset{\text{N-Zyanpiperidin}}{CH_2\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}N\cdot CN} \xleftarrow{CNBr} \underset{\text{N-Butylpiperidin}}{CH_2\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}N\cdot C_4H_9} \xrightarrow{CNBr} \underset{\varepsilon\text{-Bromamyl-butyl-zyanamid}}{Br\cdot(CH_2)_5\cdot N(CN)\cdot C_4H_9}$$

Ebenso wie von der Natur des am Stickstoff haftenden einwertigen Radikals wird die Bromzyanreaktion natürlich auch von der Natur des Ringes — Größe der Ringkette, Substituenten in derselben usw. — abhängig sein können, dementsprechend die Reaktion bei einem Pyrrolidinderivat vielleicht anders verlaufen als bei einem Piperidin- oder Pipekolinabkömmling.

Als Nebenprodukte treten quartäre Ammoniumverbindungen (ätherunlöslich) auf, welche durch Addition der gebromten Zyanamide an die Ausgangsbasen entstehen, zum Teil aber auch einfache Bromhydrate der Ausgangsbasen — wahrscheinlich infolge von Zersetzung der quartären Verbindungen.

**Darstellung von N-Isoamyl-piperidin aus Isoamylamin und 1,5-Dibrompentan**[1]. Das nach Cahours[2]) sowie Schotten[3]) leicht aus Piperidin und Isoamyl-jodid bzw. -bromid zu gewinnende N-Isoamyl-piperidin läßt sich nach v. Braun[4]) sehr einfach darstellen, wenn man Isoamylamin (3 Mol.) und Dibrompentan (1 Mol.) unter Zusatz etwa des doppelten Volumens Äther (ohne Äther ist die Reaktion zu heftig) mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, zu der von einem Kristallbrei erfüllten Masse Wasser und verdünnte Säure setzt, die ätherische Schicht, in der das etwa unverbrauchte Dibrompentan enthalten ist, abhebt, aus der sauren Flüssigkeit das Gemenge von Amylamin und Amylpiperidin mit Alkali in Freiheit setzt, in Äther aufnimmt, über Stangenkali trocknet, den Äther und einen großen Teil des Amylamins auf dem Wasserbade abdestilliert (dem Destillat kann das Amylamin leicht wieder mit Säure entzogen werden) und aus dem Rückstand die tertiäre Base direkt durch fraktionierte Destillation gewinnt. Bis ca. 110° geht noch Isoamylamin über. Zwischen 188 und 189° destilliert reines Amylpiperidin in einer Ausbeute von rund 90%.

**Überführung von N-Isoamyl-piperidin, $C_5H_{10}:N\cdot C_5H_{11}$, in ε-Bromamyl-zyanisoamylamin, $Br\cdot(CH_2)_5\cdot N(CN)C_5H_{11}$, und Piperylen-isoamyl-zyan-pentamethylendiamin, $C_5H_{10}:N\cdot(CH_2)_5:N(CN)C_5H_{11}$.** Bei Zusatz von Bromzyan zu N-Isoamylpiperidin löst sich die Base unter ziemlich heftiger Reaktion auf. Die Flüssigkeit erfüllt sich für einige Augenblicke mit einem voluminösen weißen Körper — offenbar dem primären Additionsprodukt des Bromzyans —, bald darauf tritt eine sehr starke Erwärmung ein und das ganze schmilzt bis auf einen kleinen Rest zu einer braunen Flüssigkeit. Äther fällt hierauf nach dem Erkalten in geringer Menge (7—8% der Ausgangsbase) das weiße, nicht hygroskopische Bromhydrat des Isoamylpiperidins. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Ausschütteln mit verdünnter Säure ein bromhaltiges, hell gefärbtes Öl, das Bromamylzyanisoamylamin. Dieses läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Leicht aber kann man es in sein Piperidinkondensationsprodukt, das Piperylen-zyan-pentamethylendiamin umwandeln, indem man es mit überschüssigem Piperidin etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, den entstandenen Kristallbrei mit Wasser und verdünnter Säure löst und ausäthert (zur Entfernung von Verunreinigungen). Die Säure nimmt überschüssiges Piperidin und das entstandene Pentamethylendiaminderivat auf. Man macht alkalisch und treibt das Piperidin mit Wasserdampf ab. Das nicht mit übergehende Öl destilliert unter 12 mm Druck bei 213—215° als farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit und besteht aus Piperylen-isoamyl-zyan-pentamethylendiamin[5]).

**Überführung von Piperylen-isoamyl-zyan-pentamethylendiamin, $C_5H_{10}:N\cdot(CH_2)_5\cdot N(CN)C_5H_{11}$, in Piperylen-isoamyl-pentamethylendiamin, $C_5H_{10}N(CH_2)_5NH\cdot C_5H_{11}$.** Erst durch 15—20stündiges Erhitzen des Zyankörpers mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr auf 130° wird die Zyangruppe vollständig verseift und eliminiert. Man

[1]) J. v. Braun, B. 40, 3928 (1907).
[2]) Cahours, A. ch. [3] 38, 76 (1853).
[3]) Schotten, B. 15, 421 (1882).
[4]) J. v. Braun, B. 40, 3928 (1907).
[5]) J. v. Braun, B. 40, 3929 (1907).

setzt das Produkt dann mit Alkali in Freiheit, trocknet seine ätherische Lösung über Kali und destilliert. Es ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, farblos und von basischem Geruch. Siedepunkt 170—172° (9 mm)[1].

2. Spaltung mit Phosphorpentahalogenid.

a) Von erheblicher Wichtigkeit ist eine zweite, ebenfalls von v. Braun[2]) ausgearbeitete Methode, die auf Beobachtungen Wallachs[3]), v. Pechmanns[4]) und Leys[5]) zurückgeht und die Entalkylierung sekundärer Amine gestattet. Nach den beiden letztgenannten Autoren erleiden aromatische Imidchloride, in welchen der an den Stickstoff gebundene Alkylrest der Fettreihe angehört, beim Erhitzen eine Spaltung, durch welche das Molekül glatt in Säurenitril und Chloralkyl zerlegt wird:

$$R_1 \cdot C(:NR) \cdot Cl = R_1 \cdot C \vdots N + RCl$$

Ebenso verlieren die aromatischen Amidchloride, bei relativ niederer Temperatur ganz beständig, bei bestimmten Wärmegraden eine oder zwei Molekeln Chloralkyl unter Bildung von Imidchloriden bez. aromatischen Säurenitrilen:

$$1.\ R_1 \cdot C(Cl_2)NR_2 = R_1 \cdot C(Cl):NR + ClR;$$
$$2.\ R_1 \cdot C(Cl_2) \cdot NR_2 = R_1 \cdot C \vdots N + ClR.$$

Da nun einerseits den Amidchloriden die dialkylierten Amide $R \cdot CONR_2$ zugrunde liegen, die aus sekundären Basen $HNR_2$ entstehen, und anderseits die Imidchloride durch Wasser in monoalkylierte Amide $R_1 \cdot CO \cdot NHR$ und durch weitere Verseifung in primäre Basen $H_2 \cdot NR$ übergeführt werden können, und die Nitrile beim Verseifen Ammoniak liefern, so schließen die Reaktionen 1. und 2. den Abbau eines sekundären Amins $HNR_2$ zu einem primären $H_2NR$ und zu Ammoniak in sich.

Die Verwirklichung dieses Gedankenganges hat sich als überraschend leicht erwiesen. Führt man dialkylierte Amide, welche als $R_1$ einen Benzol-, substituierten Benzol- oder Naphtalinrest enthalten, in Amidchloride über und erhitzt dieselben, oder einfacher, läßt man Phosphorpentachlorid bei höherer Temperatur auf die Amide (im molekularen Verhältnis) einwirken, so findet eine Reaktion statt, welche lediglich in einer Abspaltung von Chloralkyl besteht: bei kurzem Erhitzen auf eine nicht allzu hohe Temperatur tritt ein Molekül Chloralkyl aus, bei längerem Erhitzen und Anwendung höherer Temperaturen wird auch das zweite Molekül Chloralkyl eliminiert. Ist von den beiden an den Stickstoff gebundenen Alkylresten R der eine aromatischer Natur, so bleibt die Reaktion selbstverständlich unter allen Umständen bei der Abspaltung eines Moleküls des Fettchloralkyls und Bildung des durch Hitze weiter nicht zerlegbaren, doppelt aromatischen Imidchlorids (z. B. $C_6H_5 \cdot C(Cl):N \cdot C_6H_5$) stehen. Sekundäre Fettbasen können demnach bis zum Ammoniak, fettaromatische bis zum primären aromatischen Amin abgebaut werden.

b) Wendet man die eben besprochene Phosphorpentachloridreaktion auf aromatische Azylverbindungen zyklischer Amine an, so gelangt man zu einer in vielen Fällen recht glatten Aufspaltung zyklischer Amine, die wir ebenfalls v. Braun verdanken[6]). Da es für die Art der Einwirkung des Chlorphosphors

[1]) J. v. Braun, B. 40, 3929 (1907).
[2]) J. v. Braun, B. 37, 2812, 2915, 3210, 3583 (1904). — J. v. Braun und A. Steindorff, B. 37, 4581, 4723 (1904).
[3]) O. Wallach, A. 184, 1 (1876).
[4]) H. v. Pechmann, B. 33, 611 (1900).
[5]) H. Ley u. E. Holzweißig, B. 36, 19 (1903).
[6]) J. v. Braun, B. 37, 2818 (1904); B. 37, 2915 (1904).

einerlei ist, ob zur Reaktion ein Amid der Benzoësäure oder einer komplizierter zusammengesetzten aromatischen Säure verwendet wird, geht man bei der Aufspaltung der sekundären zyklischen Basen im allgemeinen von den am leichtesten zugänglichen und billigsten Benzoylderivaten dieser Basen aus.

So gelang v. Braun und seinen Mitarbeitern die Aufspaltung des Piperidins[1]), des Tetrahydrochinolins[2]) und des 2-Methyldihydroindols[3]), des Pyrrolidins[4]), des Koniins[5]) und des Kampfidins[6]).

Bei der Aufspaltung kann je nach den Bedingungen das Stickstoffatom entweder einseitig von dem Kohlenstoffskelett des Rings getrennt werden, indem sich Imidchloride mit gechlorten Alkylresten am Stickstoff, weiterhin Azylverbindungen primärer gechlorter Amine und schließlich die gechlorten Amine selbst bilden, oder auch es kann der Stickstoff ganz aus dem Ringe herausgelöst werden. Dann entstehen Dichloride mit offener Kette aus dem Kohlenstoffskelett des Ringes. So kann man durch Variierung der Reaktionsbedingungen das Benzoylpiperidin einmal in Benzoyl-ε-chloramylamin und ε-Chloramylamin,

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot N\langle^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH_2 \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5 \cdot C(Cl) : N(CH_2)_5 \cdot Cl$$

N-Benzoylpiperidin — Chlorvaleryl-benzimidchlorid

$$\rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(CH_2)_5Cl \longrightarrow H_2N \cdot (CH_2)_5Cl$$

Benzoyl-ε-chloramylamin — ε-Chloramylamin

das andere Mal in ein Gemenge von Benzonitril und 1,5-Dichlorpentan verwandeln:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot N\langle^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CN + {}^{Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2}_{Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH_2$$

N-Benzoyl-piperidin — Benzonitril — 1,5-Dichlorpentan

**Überführung von Benzoyl-N-piperidin in Benzoyl-ε-chloramylamin.** 1 Mol.-Gewicht N-Benzoyl-piperidin[7]) und 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid bringt man in einen Rundkolben mit Rückflußkühler, der mit Chlorkalziumrohr versehen ist, und wärmt langsam mit freier Flamme an. Nachdem das Phosphorpentachlorid sich aufgelöst hat und die erste stürmische Reaktion vorbei ist, erhält man die Flüssigkeit noch etwa 15 Minuten im gelinden Sieden. (Werden größere Quantitäten in Angriff genommen, so muß man intensiv und lange kochen, und zwar hat es sich bei Portionen von 200—300 g Benzoylpiperidin als zweckmäßig erwiesen, die Mischung unter Anwendung eines gut wirkenden Rückflußkühlers eine bis anderthalb Stunden lang im intensiven Sieden zu erhalten. Die Menge der leicht flüchtigen Nebenprodukte [Dichlorpentan und Benzonitril] ist hierbei zwar etwas größer und das rohe Benzoylchloramylamin ziemlich stark braun gefärbt. Man erhält es aber, was sonst nicht immer der Fall ist, mit Sicherheit in fester Form.) Versucht man das gebildete Imidchlorid vom mitentstandenen Phosphoroxychlorid durch Destillation zu trennen, so findet selbst im Vakuum eine partielle Zersetzung in Benzonitril und Dichlorpentan statt, so daß das reine Imidchlorid nicht isoliert werden kann. Leicht läßt sich dagegen die zugehörige Benzoylverbindung fassen. Zu diesem Zweck läßt man die Reaktionsflüssigkeit erkalten, zersetzt das Imidchlorid und das Phosphoroxychlorid durch Zusatz von Eiswasser, neutralisiert den größten

---

[1]) J. v. Braun, B. 37, 2915, 3583 (1904).

[2]) J. v. Braun, B. 37, 2920 (1904), B. 38, 179 (1905).

[3]) J. v. Braun und A. Steindorff, B. 37, 4581 (1904). — Über die Umwandlung von Tetrahydrochinolin in 2-Methyl-dihydroindol vergleiche man J. v. Braun und A. Steindorff, B. 37, 4723 (1904).

[4]) J. v. Braun und E. Beschke, B. 39, 4119 (1906).

[5]) J. v. Braun und E. Schmitz, B. 39, 4365 (1906).

[6]) J. v. Braun, B. 42, 1429 (1909).

[7]) Darstellung desselben siehe J. v. Braun, B. 36, 3524 (1903).

Teil der hierbei gebildeten Chlorwasserstoffsäure und bläst Wasserdampf durch. Es geht nur eine sehr geringe Menge von flüchtigen Produkten, die wesentlich aus Benzonitril und Dichlorpentan bestehen, über, und es hinterbleibt im Destillationskolben ein schweres, braunes Öl, welches langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in Eis zu einem braunen Kristallkuchen erstarrt. Das auf Ton abgepreßte Produkt wird mit Petroläther, in welchem die Benzoylverbindung in der Kälte ganz unlöslich ist, zur Entfernung eines Teils der Schmieren verrieben und, nachdem es ganz trocken geworden ist, direkt der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 210—220° (12 mm) geht ein gelbes, in der Vorlage alsbald erstarrendes Öl über, während die Verunreinigungen als harziger Rückstand im Destillierkolben verbleiben. Löst man das Destillat in Aceton oder Äther — in beiden Lösungsmitteln ist die Verbindung namentlich in der Wärme leicht löslich — und fällt im ersten Fall mit Wasser, im zweiten mit Ligroïn, so scheidet sich die Benzoylverbindung in schneeweißer, analysenreiner Form ab. Die Ausbeute beträgt bei einiger Übung — selbst beim Arbeiten mit Quantitäten bis zu 100 g Benzoylpiperidin und darüber hinaus — ca. 50% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 66°.

Später haben v. Braun und Steindorff[1]) eine wesentlich einfachere und bequemere Isolierung des Benzoyl-ε-chloramylamins gefunden, die auf der Eigenschaft des Benzoylchloramylamins beruht, mit Chlorkalzium eine feste Verbindung zu bilden:

Man löst das Rohprodukt, anstatt es mit Ligroïn auszuwaschen, in Äther, trägt in die tiefbraune Lösung überschüssiges gepulvertes Chlorkalzium ein, kocht etwa 1/4 Stunde lang auf dem Wasserbade, gießt die immer noch gefärbte Lösung ab, wäscht den Rückstand mit etwas Äther und zersetzt ihn mit Wasser. Man erhält so das Benzoyl-ε-chloramylamin als ein nur schwach grau gefärbtes, schnell trocknendes Pulver, welches nahezu den richtigen Schmelzpunkt besitzt (63° statt 66°), nur ganz geringe Verunreinigungen enthält und zu allen Umsetzungen verwendet werden kann.

**Darstellung von ε-Chloramylamin aus Benzoyl-ε-chloramylamin.** Erwärmt man die Benzoylverbindung mit der 4fachen Menge konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 170—180°, so findet eine quantitative Spaltung in Benzoësäure und salzsaures ε-Chloramylamin statt. Man filtriert von der Benzoësäure ab, dampft das Filtrat ein, nimmt mit wenig kaltem Wasser auf, filtriert wieder und dampft zur Trockne. Man erhält in theoretischer Ausbeute das ε-Chloramylamin-chlorhydrat[2]).

**Überführung von Benzoylpiperidin in 1,5-Dichlorpentan, $Cl \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$.** In einen schräg gestellten, geräumigen Fraktionierkolben, welcher mit einem kleinen, mit Chlorkalziumrohr versehenen Kühler verbunden ist, bringt man Benzoylpiperidin und Chlorphosphor, erwärmt mit freier Flamme, bis Lösung eingetreten ist, dann noch ein paar Minuten, bringt den Kolben in die gewöhnliche Lage, legt eine mit Chlorkalziumrohr versehene Vorlage vor und destilliert mit kleiner Flamme. Während die Temperatur der Dämpfe im Anfange eine Zeitlang 100—110° beträgt, steigt sie, nachdem der größte Teil des Phosphoroxychlorids überdestilliert ist, langsam auf 170—180° und bleibt dann längere Zeit auf 180—185° stehen. Beginnt das Destillat sich gelb zu färben, so unterbricht man die Destillation. Im Kolben bleibt ein nicht bedeutender schwarzer teeriger Rückstand. Das Destillat wird zur Befreiung von Phosphoroxychlorid in Eiswasser gegossen und das Gemenge von Benzonitril und Dichlorpentan mit Wasserdampf abgeblasen. Man erhitzt das übergegangene Gemisch mit konzentrierter Salzsäure so lange, bis alles Benzonitril verseift ist, bläst das Dichlorpentan mit Wasserdampf ab, nimmt es mit Äther auf, wäscht es mit verdünntem Alkali und trocknet es über Chlorkalzium. Siedepunkt 176—178°, bei 21 mm 79—80°, bei 14 mm 68°. Ausbeute 75—80% der Theorie.

Reaktiver als das Halogen im ε-Chloramylamin bz. im Benzoyl-ε-chloramylamin, $C_6H_5CONH(CH_2)_5Cl$, ist das Halogen im ε-Bromamylamin, $NH_2(CH_2)_5Br$, und ε-Jodamylamin, $NH_2(CH_2)_5J$, und in ihren Benzoylderivaten. Während z. B. das Benzoyl-chloramylamin sein Halogen nur sehr träge gegen Zyan austauscht, so daß nach v. Braun und Steindorff zur Umsetzung auch kleiner Mengen tagelanges Kochen mit Zyankaliumlösung erforderlich ist, läßt sich in der Jod-

---

[1]) J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 2336 (1905).
[2]) Vgl. S. Gabriel, B. 25, 421 (1892).

verbindung das Jod außerordentlich glatt und schnell gegen Zyan ersetzen und so das *Benzoyl-ε-leuzinnitril,* $C_6H_5CONH(CH_2)_5CN$, gewinnen [1]). Später hat indessen Gabriel auch die Chlorverbindung ziemlich glatt in *Benzoyl-ε-leuzinnitril* und weiterhin in Benzoyl-ε-leuzin verwandeln können [2]).

**Darstellung von Benzoyl-ε-leuzin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(CH_2)_5COOH$, Benzoyl-ε-leuzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(CH_2)_5COCl$, ε-Benzamidokaprophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(CH_2)_5COC_6H_5$, und ε-Aminokaprophenon.** 52 g rohes ε-Chloramyl-benzamid (eine Reinigung über die Chlorkalziumverbindung nach J. v. Braun und Steindorff [3]) ist unnötig) werden mit einer Lösung von 35 g Zyankalium in 83 ccm Wasser und 300 ccm 96 prozentigem Alkohol 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht; dann bläst man mit Dampf den Alkohol ab, wonach das im Kolben verbliebene Öl beim Erkalten zu Kristallen von Benzoyl-ε-leuzin-nitril, $C_6H_5 \cdot CONH(CH_2)_5CN$ (50 g) erstarrt. Die Verseifung des letzteren erfolgt in ähnlicher Weise wie die des Phtalimidobutyronitrils (Zyanpropylphtalimids). Man erwärmt eine Lösung von 50 g rohem Nitril in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure 10 Minuten auf dem Wasserbade, kühlt dann etwas ab, gießt die Lösung in 200 ccm Wasser und erwärmt das Ganze im Kolben gelinde bis zum eben beginnenden Sieden unter Rückfluß 15 Minuten lang, wobei sich aus der anfangs klaren Lösung ein Öl abscheidet. Dann wird auf Eis gegossen; es fällt ein zähes, beim Erkalten allmählich erstarrendes Harz aus, das sich nach dem Abwaschen mit Wasser in erwärmtem Ammoniak unter Zurücklassung geringer Verunreinigungen löst. Aus der filtrierten Lösung fällt beim Ansäuern eine sofort kristallinisch erstarrende Emulsion aus, die sich leicht in Aceton, schwer in Benzol und Ligroïn, ziemlich leicht in warmem Essigester löst und aus diesem beim Abkühlen in Kriställchen vom F. P. 79—80° anschießt. Die Substanz ist Benzol-ε-leuzin, $C_6H_5CONH(CH_2)_5COOH$. Sie läßt sich im Gegensatz zu ihrem niedrigsten Homologen, der Hippursäure [4]), ohne weitere Vorsichtsmaßregeln durch 1 Mol. Phosphorpentachlorid in das zugehörige Säurechlorid verwandeln. Zu dem Ende mischt man im Siedekölbchen Benzoyl-ε-leuzin und Phosphorpentachlorid in äquimolekularen Mengen zusammen, erwärmt gelinde und destilliert aus dem flüssig gewordenen Gemisch im Vakuum bei 70° das Phosphoroxychlorid ab, während das Benzoyl-ε-leuzylchlorid als Öl hinterbleibt. Für die Umsetzung mit Benzol und Aluminiumchlorid ist aber das mit Thionylchlorid aus Benzoyl-ε-leuzin zu gewinnende Rohprodukt (man kocht je 5 g Benzoylleuzin mit je 10 ccm Thionylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung und destilliert dann das unverbrauchte Thionylchlorid teils bei gewöhnlichem, teils bei vermindertem Druck ab, wobei ein Öl hinterbleibt), obgleich wesentlich chlorreicher als Benzoyl-ε-leuzylchlorid und vielleicht der Formel $C_6H_5C(Cl){:}N(CH_2)_5COCl$ entsprechend, anscheinend vorteilhafter. Man behandelt daher 6 g Benzoyl-ε-leuzin mit Thionylchlorid, vermischt das Rohprodukt mit 50 ccm Benzol und 5 g Chloraluminium und erwärmt, wenn die freiwillige Reaktion vorüber ist, ca. $^1/_2$ Stunde gelinde auf dem Wasserbad. Nachdem man sehr allmählich verdünnte Salzsäure zugegeben und dann das Benzol mit Dampf abgeblasen hat, bleibt ein Öl zurück, das langsam — eventuell erst nach dem Auskochen mit etwas Kalilauge — kristallinisch erstarrt. Durch Destillation im Vakuum gereinigt, bildet das Produkt eine fast farblose kristallinische Masse, die aus Alkohol in Kristallschüppchen vom F. P. 95° anschießt. Es ist ε-Benzamidokaprophenon. Ausbeute 6 g. Zur Abspaltung des Benzoyls werden 5 g Benzamidokaprophenon mit je 15 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure 3 Stunden auf ca. 170° (Kumoldampf) erhitzt, dann mit Alkali übersättigt und mit Dampf destilliert, solange alkalisches Destillat abläuft. Mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft, liefert es etwa 2,2 g rohes Aminokaprophenonchlorhydrat. Aus ihm wird durch Umkristallisieren aus Alkohol das reine Chlorhydrat vom F. P. 153—154° gewonnen.

Durch Verbindung der v. Braunschen Aufspaltung zyklischer Amine und nachfolgender Umsetzung mit Zyankalium sowie Reduktion und Abspaltung des Acyls kann man vom Piperidin aus zum Hexamethylendiamin gelangen [5]):

---

[1]) J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 176, 177 (1905). — Hier finden sich Angaben über **Darstellung von ε-Brom- und ε-Jod-amylamin sowie ihrer Benzoylderivate.**

[2]) Gabriel, B. 42, 1250 (1909).

[3]) J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 2338 (1905).

[4]) Siehe E. Fischer, B. 38, 612, 2915, 2926 (1905).

[5]) J. v. Braun und C. Müller, B. 38, 2203 (1905). — Das Hexamethylendiamin erhält man auch durch Hofmannschen Abbau aus der Korksäure — Solonina, Ж. 28,

$$C_6H_5CON\langle\begin{smallmatrix}CH_2 - CH_2\\CH_2 - CH_2\end{smallmatrix}\rangle CH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$$

N-Benzoylpiperidin — Benzoyl-ε-chloramylamin

$$\longrightarrow C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot CN \longrightarrow H_2N \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$$

Benzoyl-ε-leuzinnitril — Hexamethylendiamin

Ebenso kommt man von 1.5-Dichlor- oder Dibrompentan aus, die durch die erwähnte Aufspaltungsmethode leicht zu erhalten sind, bequem zum Pimelinsäurenitril und durch Reduktion desselben zum Heptamethylendiamin [1]), das sich auch durch Hofmannschen Abbau aus der Azelainsäure gewinnen läßt [2]).

Um zum Hexamethylenimin, $\overline{CH_2CH_2CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, dem Ringhomologen des Piperidins zu gelangen, haben v. Braun und Steindorff das 1,5-Dibrompentan in ε-Phenoxykapronsäurenitril, dieses durch Reduktion in das entsprechende Amin und dieses unter Abspaltung des Phenoxyls und Ersatz desselben durch Halogen in ζ-Halogenhexylamin übergeführt, welches beim Erwärmen mit Wasser in Hexamethyleniminhalogenhydrat übergeht (daneben bildet sich das Salz einer polymeren Base) [3]):

$$Br \cdot (CH_2)_5Br \longrightarrow C_6H_5O \cdot (CH_2)_5CN \longrightarrow C_6H_5O(CH_2)_5CH_2NH_2$$

1,5-Dibrompentan — ε-Phenoxykapronsäurenitril — ζ-Phenoxyhexylamin

$$\longrightarrow Br(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow (CH_2)_6 : NH, BrH$$

ζ-Bromhexylamin — Hexamethyleniminbromhydrat

Ähnlich wurde versucht, vom Nitril der Phenoxyönanthylsäure aus zum 7-Phenoxyheptylamin, 7-Chlor- und 7-Bromheptylamin und schließlich zum Heptamethylenimin zu gelangen, welches aber nur in Form des Platindoppelsalzes seines Polymeren gefaßt werden konnte [4]):

$$C_6H_5O \cdot (CH_2)_6 \cdot CN \longrightarrow C_6H_5O \cdot (CH_2)_7NH_2 \longrightarrow Hal \cdot (CH_2)_7NH_2 \longrightarrow ((CH_2)_7 : NH)_n$$

Phenoxyönanthylsäurenitril — 7-Phenoxy-heptylamin — 7-Halogenheptylamin — Heptamethylenimin (polymer)

Über **Synthese des inaktiven Lysins** vergleiche man S. 908 des Kapitels „Aminosäuren".

**Überführung von Dimethylbenzamid in Monomethylbenzamid.** Besser als durch Erhitzen des gegen Luftfeuchtigkeit empfindlichen und daher schwer zu handhabenden Dimethylbenzamidchlorids läßt sich die Entalkylierung des Amids dadurch vollziehen, daß man es mit Phosphorpentachlorid vermischt und das Gemenge am Rückflußkühler auf eine die Wärme des siedenden Wassers übersteigende Temperatur (im Öl- oder Metallbad) erhitzt. Eine schwache Reaktion zwischen den Komponenten — von denen das Phosphorpentachlorid nicht gepulvert zu sein braucht — findet bereits gegen 100° statt; sie wird aber erst bei einer Badtemperatur von 110° energisch. Das Gemisch verflüssigt sich; unter starkem Aufschäumen der gelbgefärbten Flüssigkeit entweicht stürmisch Chlormethyl — und es beginnt infolge der Bildung von Phosphoroxychlorid ein energisches Sieden. Die Reaktion bleibt im wesentlichen bei der Bildung des Methylbenzimidchlorids, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3)Cl$, stehen, falls man mit der Temperatur über 120° nicht hinausgeht. Destilliert man nach etwa zweistündigem Erhitzen auf 115—120° die Reaktionsmasse unter vermindertem Druck, so geht zuerst Phosphoroxychlorid weg, und es folgt dann bei etwa 80—105° (10 mm) das durch

558 (1896) — oder mit Hilfe der Curtiusschen Abbaumethode aus Korksäureazid: Curtius und H. Clemm, B. 29, 1167 (1896) und J. pr. [2] 62, 189 (1900). — S. a. S. 1260 dieses Kapitels.

[1]) J. v. Braun, B. 37, 3588 (1904). — J. v. Braun und C. Müller, B. 38, 2204 (1905).

[2]) Solonina, Ж. 28, 558 (1896).

[3]) J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 3083 (1905). — Man vergleiche auch J. v. Braun, B. 43, 2853 (1910).

[4]) J. v. Braun und C. Müller, B. 39, 4110 (1906).

etwas Benzonitril verunreinigte Imidchlorid, während nur ein geringer Rückstand im Destillierkolben verbleibt. Da das Methylbenzimidchlorid, wie v. Pechmann gezeigt hat, schon beim Destillieren im Vakuum teilweise in Benzonitril übergeht, so verfährt man, um das Dimethylbenzamid möglichst vollständig in Monomethylbenzamid überzuführen, zweckmäßig so, daß man die Reaktionsmasse, ohne sie zu destillieren, nach dem Erkalten mit Eiswasser versetzt, nach dem Zerstören des Phosphoroxychlorids die Säure durch Alkali abstumpft und die in der Regel vorhandenen Spuren von Benzonitril mit Wasserdampf abbläst. Aus dem Rückstand läßt sich nach dem Eindampfen und Alkalischmachen durch Äther in einer 70—80% der Theorie betragenden Menge ein Körper isolieren, der den Schmelzpunkt 75° besitzt und aus Monomethylbenzamid besteht. Man reinigt es am schnellsten durch Destillation im Vakuum (Siedepunkt 11 mm 167°).

**Überführung von Dimethylbenzamid in Benzonitril.** Geht man bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Dimethylbenzamid über 120° hinaus, so beginnt auch die Abspaltung des zweiten Moleküls Chlormethyl. Um sie vollständig zu machen, erhitzt man mehrere Stunden auf 160—170°. Man gießt nach dem Erkalten in Eiswasser, stumpft die Säure mit Alkali ab und bläst Wasserdampf durch. Mit dem Wasserdampf geht ein Öl über, welches durch seinen Geruch, Siedepunkt (190—191°) und seine Verseifbarkeit zu Benzoësäure als Benzonitril leicht zu charakterisieren ist, während im Rückstand in einer — je nach der Dauer des Erhitzens — geringeren oder größeren Menge das aus dem Nitril durch Polymerisation entstandene Kyaphenin verbleibt, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol weiß ist und glatt bei 234° schmilzt. Die Ausbeute an den beiden Produkten kommt der Theorie nahe.

### γ) Nach R. Willstätter.

Nach Beobachtungen von Willstätter und Iglauer[1]) können mit wäßriger unterchloriger Säure tertiäre Basen in Chlorylverbindungen von sekundären umgewandelt werden. Dabei vollzieht sich ein Abbau, der sich der v. Braunschen Bromzyanreaktion an die Seite stellen läßt. Man kann annehmen, daß sich zunächst unterchlorige Säure an die Base addiert, darauf unter Abspaltung eines Alkohols die Chlorylverbindung entsteht:

$$(R_1)(R_2)(R_3)N + ClOH = (R_1)(R_2)(R_3)N\langle^{Cl}_{OH} = (R_2)(R_3)N \cdot Cl + R_1OH$$

Auch N-Alkylderivate zyklischer Basen sind der Reaktion zugänglich. So liefert Tropidin das Chlorylnortropidin,

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH —— CH \\ | \quad\quad | \quad\quad\quad \| \\ | \quad\quad N \cdot CH_3 \;\; CH \\ | \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ CH_2 - CH —— CH_2 \end{array} \xrightarrow{ClOH} \begin{array}{l} CH_2 - CH —— CH \\ | \quad\quad | \quad\quad\quad \| \\ | \quad\quad N \cdot Cl \quad CH \\ | \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ CH_2 - CH —— CH_2 \end{array}, CH_3OH,$$

Tropidin — Chlorylnortropidin

das N-Methyl-piperidin Chlorylpiperidin:

$$CH_2\langle^{CH_2 - CH_2}_{CH_2 - CH_2}\rangle N \cdot CH_3 \xrightarrow{ClOH} CH_2\langle^{CH_2 - CH_2}_{CH_2 - CH_2}\rangle N \cdot Cl, \; CH_3OH.$$

N-Methylpiperidin — Chloryl-piperidin

Ebenso reagiert Tropan sowie Dimethylanilin, letzteres anscheinend unter Bildung von Chlorylmethylanilin[2]).

---

[1]) R. Willstätter und F. Iglauer, B. 33, 1636 (1900).

[2]) Über die Einwirkung unterchloriger Säure auf Tropin vergleiche man A. Einhorn und L. Fischer, B. 25, 1391 (1892) sowie R. Willstätter und F. Iglauer, B. 33, 1639 Anm. 2 (1900).

### i) Katalytische Spaltung von Hydrazinen und Hydrazonen.

Nach Arbusow und Tichwinsky[1]) wirken monohaloide Kupfersalze wie CuJ, CuBr und CuCl spaltend auf Phenylhydrazin nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5NHNH_2 + CuHal = 3\,C_6H_5NH_2 + N_2 + NH_3 + CuHal.$$

Das Kupfersalz wirkt als Katalysator (beim Erwärmen) und bleibt, wie aus der Gleichung ersichtlich, unverändert. Es entstehen allerdings labile Zwischenprodukte, z. B. $CuJ \cdot 2\,C_6H_5NHNH_2$, die aber unter Regenerierung des Kupfersalzes wieder zerfallen. Am schnellsten wirkt das Chlorür, langsamer das Bromür, am trägsten endlich das Kupferjodür. Doch kann die Zersetzung unter Umständen mit explosiver Heftigkeit verlaufen.

Auch Phenylhydrazone können mit Kupferhalogenür zersetzt werden. Darüber und über Darstellung substituierter Indole durch katalytische Spaltung von Arylhydrazonen vergleiche man die Originalabhandlungen[2]).

## 4. Durch Umlagerung.

### a) Der Hofmannsche Abbau der Säureamide.

#### α) Verlauf des Abbaues.

Der Hofmannsche *Abbau der Säureamide*[3]) *zu Aminen besteht in Eliminierung des Karbonyls mit Hilfe von Brom oder Chlor und Alkali:*

$$R \cdot CONH_2 \longrightarrow R \cdot NH_2$$

In der ersten Phase des Abbaus wird, wie schon von Hofmann festgestellt, eines der beiden Amidwasserstoffatome durch Brom oder Chlor unter Erzeugung einer Bromyl- oder Chlorylverbindung (s. diese S. 1282) ersetzt:

$$R \cdot CO \cdot NH_2 + Br_2 + KOH = R \cdot CO \cdot NHBr + KBr + H_2O.$$

Als weiteres Zwischenprodukt hat A. W. Hofmann ein Isozyanat angenommen und unter bestimmten Bedingungen auch nachgewiesen. Aber erst die Arbeiten von Hoogewerff und van Dorp[4]), Lengfeld und Stieglitz[5]), Stieglitz und seinen Schülern[6]), Seliwanow[7]), Hantzsch[8]),

---

[1]) A. E. Arbusow und M. Tichwinsky, B. 43, 2295 (1910). — Vgl. Fleming Struthers, C. 1905, I, 1232.

[2]) A. E. Arbusow, B. 43, 2296 (1910). — A. E. Arbusow und M. Tichwinsky, B. 43, 2301 (1910).

[3]) A. W. Hofmann, B. 14, 2725 (1881); 15, 407, 752, 762 (1882); 17, 1406 (1884); 18, 2734 (1885).

[4]) Hoogewerff und van Dorp, R. 5, 252 (1886); B. 20, R. 470 (1887); R. 6, 373 (1887); B. 21, R. 291 (1888); R. 8, 173; B. 22, R. 343 (1889); R. 10, 4; B. 24, R. 966 (1891); R. 15, 101; B. 29, R. 794; R. 15, 107; B. 29, R. 794 (1897). — Vgl. a. Hoogewerff und van Dorp, R. 9, 33; B. 23, R. 503 (1890); Weidel und Roithner, M. 17, 172; B. 29, R. 509 (1896).

[5]) F. Lengfeld und J. Stieglitz, Am. 15, 215; B. 26, R. 788 (1893); Am. 15, 504; B. 26, R. 935 (1893); Am. 16, 370; B. 27, R. 791 (1894).

[6]) J. Stieglitz, B. 28, 3269 (1895) (Anmerkung zu einer Arbeit von C. Slosson); C. 1896, I, 435. — J. Stieglitz, Am. 18, 751 (1896); C. 1897, I, 49. — C. Slosson, C. 1896, I, 436. — Stieglitz und Slosson, P. Ch. S. 16, 1; C. 1900, I, 469. — B. 34, 1613 (1901); C. 1901, II, 210. — J. Stieglitz, Am. 29, 49 (1903); C. 1903, I, 489. — C. Slosson, Am. 29, 289 (1903); C. 1903, I, 1165. — Stieglitz und R. B. Earle, Am. 30, 399; C. 1904, I, 238; Am. 30, 412; C. 1904, I, 239. — Vgl. a. Chattaway und Orton, C. 1899, II, 191.

[7]) Th. Seliwanow, B. 25, 3617 (1892); B. 26, 423 und 985 (1893).

[8]) A. Hantzsch und F. Dollfuß, B. 35, 249 (1902). — Hantzsch, B. 35, 3579 (1902).

Graebe[1]), E. Mohr[2]), M. François[3]) und anderen Forschern haben eine gewisse Klarheit über die sich abspielenden Reaktionen gebracht. (Man vergleiche auch den Abschnitt: Chloryl-, Bromyl- und Jodylverbindungen der Amine und ihrer Abkömmlinge S. 1282.)

Danach besteht die zweite Phase in der Auflösung der primär entstandenen Bromyl- oder Chlorylamide in Alkalien unter Salzbildung. Dabei findet eine Isomerisierung in folgender Weise statt:

$$\underset{\text{Bromylacetamid}}{CH_3CO \cdot NH \cdot Br} + NaOH = \underset{\text{Bromylisoacetamidnatrium}}{CH_3 \cdot C\begin{cases} ONa \\ N \cdot Br \end{cases}} + H_2O$$

Die am Stickstoff monohalogenierten Säureamide haben also den Charakter von „Pseudosäuren“ [4]).

Die darauf folgende dritte Phase ist die einzige, die der vollen Aufklärung noch ermangelt. Man hat in ihr den wechselseitigen Austausch von Alkyl und Halogen anzunehmen:

$$R \cdot C\begin{cases} ONa \\ N \cdot Br \end{cases} \longrightarrow Br \cdot C\begin{cases} ONa \\ N \cdot R \end{cases}$$

Um dies erklären zu können, hat J. Stieglitz[5]), fußend auf der ursprünglichen Formulierung[6]) der Metallverbindungen der N-halogenierten Amide (I) die Abspaltung von Halogennatrium unter intermediärer Entstehung zweier freier Stickstoffvalenzen (entsprechend Formel II) angenommen,

$$\text{(I)} \quad R \cdot CO \cdot N\begin{cases} Br \\ Na \end{cases} \longrightarrow \text{(II)} \quad R \cdot CO \cdot N\langle \; + NaBr,$$

und die darauf folgende Wanderung des Kohlenwasserstoffradikals an den Stickstoff als Folge des Ausgleichsbestrebens des ungesättigten Systems angesehen:

$$R \cdot CO \cdot N\langle \longrightarrow CO : N - R.$$

Da aber die Hantzschsche Formulierung der Metallverbindungen der N-halogenierten Säureamide, wonach das Metall nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoff haftet, kaum angezweifelt werden kann[7]), anderseits nach den neueren

---

[1]) Graebe und Rostovzeff, B. 35, 2747 (1902).

[2]) E. Mohr, J. pr. [2] 72, 297 (1905); 73, 177, 207, 228 (1906); 79, 281 (1909); 80, 1 (1909). — Man vergleiche van Breukeleveen, R. 13, 34 (1894). — Van Dam, R. 15, 101 (1896); B. 29, R. 794 (1897). — R. 16, 26 (1897); C. 1897, I, 1023. — R. 18, 408 (1899). — Van Dam und Aberson, R. 19, 318 (1900). — P. Freundler, Bl. [3] 17, 419; C. 1897, I, 1023. — Lapworth u. Nicholis, P. Ch. Soc. 19, 22 (1903); Ch. Z. 27, 123 (1903). — H. Wieland, B. 42, 807 und 4207 (1910). — G. Schroeter, B. 42, 2336 und 3356 (1910).

[3]) M. François, C. r. 147, 983 (1908); C. r. 148, 173 (1909).

[4]) A. Hantzsch und F. Dollfuß, B. 35, 249 (1902). — Vgl. dagegen die neuere Abhandlung von Ch. Mauguin, A. chim. [8] 22, 300 (1911).

[5]) J. Stieglitz, Am. 29, 49 (1903). — C. 1903, I, 489. — Dieselbe Anschauung vertrat neuerdings G. Schroeter, B. 42, 2336 und 3356 (1910).

[6]) Diese Formulierung geht auf Hoogewerff und van Dorp zurück und wurde zuerst beim Kaliumsalz des Benzolsulfosäurebromamids, $C_6H_5SO_2NKBr$, angewandt (R. 6, 373; B. 21, R. 291 [1888], dann auf das Bromamid der Chinolinsulfosäure und auf Karbonsäurebromamide übertragen (R. 8, 173; B. 22, R. 343 [1889]; R. 10, 4; B. 24, R. 966 [1891]).

[7]) Die Acetylhalogenamide bilden z. B. in Benzol oder Chloroform mit gasförmigem Ammoniak kein Salz, wohl aber in Äther und andern die Desmotropisierung vermittelnden Lösungsmitteln. — Siehe Hantzsch und Dollfuß, B. 35, 250 (1902). — Die Hantzschsche Anschauung hat um so mehr für sich, als auch die Metallsalze der nichthalogenierten Säure-

Arbeiten von E. Mohr mit einer erst nach der Umlagerung eintretenden Abspaltung von Halogennatrium gerechnet werden darf, ist die Stieglitzsche Erklärung, obgleich sehr bestechend[1]), nicht einwandfrei.

Die vierte, der oben skizzierten Umlagerung folgende Phase kann sich in zweierlei Weise vollziehen[2]): Ist überschüssiges Alkali nicht vorhanden, so bildet sich unter Abspaltung von Bromnatrium ein Isozyanat, das sich durch seinen Geruch verrät und schon von A. W. Hofmann nachgewiesen wurde:

$$Br\cdot C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown N\cdot R\end{matrix} \longrightarrow C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown N\cdot R\end{matrix} + NaBr.$$

Dann tritt als Endprodukt außer einem Amin auch leicht ein symmetrischer Dialkylharnstoff auf, da das aus einer Molekel Isozyanat durch Anlagerung von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure gebildete Amin,

$$R\cdot N:C:O + H_2O = R\cdot NH\cdot COOH \longrightarrow R\cdot NH_2 + CO_2,$$

sich unter gewissen Bedingen sofort an eine zweite Molekel Isozyanat zu einem Harnstoff addiert[3]):

$$R\cdot NH_2 + R\cdot N:C:O = R\cdot NH\cdot CO\cdot NHR$$

Ist dagegen überschüssiges Alkali vorhanden, so findet keine intramolekulare Abspaltung von Bromnatrium statt, vielmehr tauscht sich das Bromatom gegen eine Hydroxyl- bzw. NaO-Gruppe aus:

$$Br - C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown N\cdot R\end{matrix} \xrightarrow{NaOH} HO - C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown N\cdot R\end{matrix} \text{ bez. } NaO - C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown N\cdot R\end{matrix} + BrNa.$$

Dadurch entsteht das Salz einer Alkylkarbamidsäure, welches hydrolytisch in Alkylamin und Natriumbikarbonat bez. Karbonat gespalten wird:

$$HO - C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown N\cdot R\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} HO - C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown O\end{matrix} + H_2N\cdot R.$$

Diese dritte Phase des Hofmannschen Abbaus, d. h. der oben erwähnte Platzwechsel zwischen Alkyl und Halogen in der Verbindung $\underline{Hal}\cdot C(ONa):N\cdot \underline{R}$ ist ein völliges Analogon der Beckmannschen Umlagerung, speziell der Umlagerung von Chlorylimiden der Ketone vom Typus $R\cdot C(R_1):N\cdot Cl$:

$$R - C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown N - Br\end{matrix} \longrightarrow Br - C\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown N - R\end{matrix}; \quad R - C\begin{matrix}\diagup R^1\\ \diagdown N\cdot Cl\end{matrix} \longrightarrow Cl - C\begin{matrix}\diagup R^1\\ \diagdown N - R\end{matrix}$$

Hofmannscher Abbau — Beckmannsche Umlagerung

amide das Metall am Sauerstoff, nicht am Stickstoff zu tragen scheinen. Man vergleiche Tafel und Enoch, B. 23, 105 (1890); Comstock und Kleeberg, Am. 12, 493 (1890); Comstock und Wheeler, Am. 13, 514 und 520 (1891).

[1]) Stieglitz gelingt es, mit seiner Auffassung die Umlagerung der Bromylacylamide, der Ketoxime, der Aldoxime und der Oxime von Säure-amiden, -estern und -salzen, ferner die Umlagerung der Säureazide auf gemeinsame Basis zu stellen.

[2]) E. Mohr, J. pr. [2] 73, 177, 207 (1906).

[3]) Anders ausgedrückt: Beim Übergang des Isozyanates in einen Harnstoff addiert sich eine Molekel Wasser nicht an eine Molekel Isozyanat unter Abspaltung einer Molekel Kohlendioxyd, sondern an zwei Molekeln Isozyanat unter Abspaltung einer Molekel Kohlensäure entsprechend der summarischen Gleichung:

$$2\,R.N:C:O + H_2O = R\cdot NH\cdot CO\cdot NH_1R + CO_2.$$

Über **Bildung von Acyl-alkyl-harnstoffen** vergleiche man S. 1258.

Auf diesen Umstand haben Hoogewerff und van Dorp[1]) und ungefähr gleichzeitig Stieglitz[2]) zuerst hingewiesen.

Während mit Jod und Alkali der Hofmannsche Abbau nicht bewirkt werden kann, gelingt dies mit Jodosobenzol beim Phtalimid recht glatt. Tscherniac formuliert den Vorgang folgendermaßen[3]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH + KOH + C_6H_5 \cdot JO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CON(J)C_6H_5\\COOK\end{matrix}\right. + H_2O;$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CON(J)C_6H_5\\COOK\end{matrix}\right. \longrightarrow J \cdot C_6H_5 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N:CO\\COOK\end{matrix}\right. \xrightarrow{2\,KOH} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COOK\end{matrix}\right. + CO_3K_2 + H_2O$$

Ein solcher Verlauf wäre außerordentlich merkwürdig, weil, wenn die Gleichung zu Recht bestände, man auch andere halogenierte Alkylamide als das jodyl-phtalanilsaure Kalium müßte abbauen können. Das gelingt aber in der Tat nicht[4]) und würde eine ganz andere Interpretierung des Hofmannschen Abbaus als die oben gegebene nötig machen.

Nach François[5]) besteht der Hofmannsche Abbau des Acetamids mit Hilfe von Brom und Alkali einfach in einer Oxydation:

$$\underset{\text{Acetamid}}{CH_3CONH_2} + O = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3NH_2} + CO_2.$$

Eine Erklärung, wie diese Oxydation vor sich geht — und darum handelt es sich doch bei der Aufklärung der einzelnen Phasen des Abbaus — ist aber damit nicht gegeben, vielmehr lediglich das Endresultat der Reaktion. Dagegen haben die Françoisschen Untersuchungen wertvollen Aufschluß über die Natur des „Bromylacetamidhydrats“ gebracht. (Vgl. Seite 1289 des Abschnitts: Chloryl-, Bromyl- und Jodylverbindungen.)

Sulfosäureamide lassen sich mit Halogen und Alkali nicht abbauen, bilden aber leicht Bromyl- und Chlorylderivate[6]), die allerdings unter Umständen nur als Alkalisalze gefaßt werden können. Diese Alkalisalze bilden sich anscheinend unter ähnlicher Isomerisierung wie die Alkalisalze der Karbonsäurederivate, indem das Metall sich an den Sauerstoff bindet[7]):

$$R \cdot SO_2NH \cdot Cl \longrightarrow R \cdot S\begin{matrix}\diagup OK\\ = N \cdot Cl\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

---

1) Hogewerff und van Dorp, R. 15, 107; B. 29, R. 794 (1896).

2) J. Stieglitz, Am. 18, 751 (1896); C. 1897, I, 49.

3) J. Tscherniac, B. 36, 218 (1903).

4) C. Slosson (C. 1896, I, 436) sowie J. Stieglitz u. C. Slosson (P. Ch. Soc. 16, 1; C. 1900, I, 464. — Vgl. a. Stieglitz und Slosson, B. 34, 1613; C. 1901, II, 210) haben gezeigt, daß, wenn der Amidwasserstoff der Chlorylacylamide durch Alkyl ersetzt wird, ein der Beckmannschen Umlagerung analoger Austausch von R und Cl in den Verbindungen vom Typus $R \cdot CO \cdot NH \cdot Cl$ nicht erfolgt. — Man vergleiche auch J. Stieglitz, Am. 18, 751 (1896); C. 1897, I, 49.

5) M. François, C. r. 147, 983 (1908).

6) Hoogewerff und van Dorp, R. 6, 373; B. 21, R. 291 (1888); R. 8, 173; B. 22, R. 343 (1889). — Kastle, Keiser und Bradley, Am. 18, 491; C. 1896, II, 249. — Chattaway, P. Ch. S. 20, 167; C. 1904, II, 435; Soc. 87, 145; C. 1905, I, 1010. — Vgl. a. Chattaway, P. Ch. S. 20, 208; C. 1905, I, 230; P. Ch. S. 21, 7; C. 1905, I, 677.

7) Vgl. Chattaway, Soc. 87, 145; C. 1905, I, 1010. — Vgl. a. Fromm und Raiziss, A. 374, 90 (1910) (Tautomere Formen von Sulfonen mit der Sulfongruppe benachbartem Methylen oder Methin).

Dichloryl- und Dibromylsulfamide lösen sich in Alkalien unter Bildung von Salzen der Mono-chloryl- bez. -bromylverbindungen[1]), so z. B. das Dibromylbenzosulfolsäureamid:

$$C_6H_5 \cdot SO_2NBr_2 + 2\,KOH = C_6H_5 \cdot S\begin{smallmatrix} \diagup OK \\ \Leftarrow N \cdot Br \\ \diagdown O \end{smallmatrix} + BrOK$$

Dibromyl-benzosulfosäureamid Bromyl-benzol-sulfosäureamid-Kalium

Die Alkalisalze sind auch in alkalischer Lösung verhältnismäßig bestandig. Mehrstündiges Kochen mit wäßrigen Alkalien hydrolysiert sie unter Regenerierung des Sulfamids[2]), wodurch sich das Ausbleiben des Abbaus erklärt.

Über den Übergang der Mono- in Dibromylverbindungen vgl. man S. 1290.

β) Ausführungsmethoden und Anwendbarkeit des Hofmannschen Abbaus.

**1.** Hofmann führte den Abbau der Säureamide so aus, daß er das Amid in der äquimolekularen Menge Brom löste und alsdann Kalilauge zusetzte. So stellte er Methyl- und Äthylamin mit 87 bzw. 80—90% Ausbeute her, ferner Propylamin (80—90%), Isopropylamin (60—70%), Isobutylamin (90%), Amylamin (88%), Isoamylamin (88%), Hexylamin (ca. 70%) und Heptylamin (30%). Oktylamin und Nonylamin entstanden in sehr schlechter Ausbeute, da hier die Nitrilbildung zu stark in den Vordergrund tritt. Ein Heptadecylamin konnte er auf diesem Wege nicht mehr erhalten[3]). Doch gewann er in der aromatischen Reihe aus Benzamid Anilin, aus Phenylacetamid Benzylamin (60% Ausbeute), aus Phenylpropionsäureamid das Phenyläthylamin (30%)[4]). Aus Äthoxyacetamid das Äthoxymethylamin zu erhalten, gelang nicht.

Anstatt des zuerst angewandten Verfahrens der Isolierung der entstandenen Amine — direkte Destillation — wandte Hofmann später die Destillation im Wasserdampfstrom an[5]).

**2.** Hoogewerff und van Dorp haben die Hofmannsche Methode zur Gewinnung von Aminen mit Vorteil modifiziert[6]); z. B. fügen sie 1 Mol. Brom auf 4 Mol. Kalihydrat und die 16fache Gewichtsmenge Wasser zu 1 Mol. Kaprylsäureamid, kochen schnell auf und leiten überhitzten Dampf durch die Flüssigkeit. So gewinnen sie 60—65% Heptylamin, während die Hofmannsche Methode nur ca. 30% ergab. Anders wieder verfuhren sie zur Darstellung des Oktylamins aus Pelargonsäureamid. Die Lösung des Amides in der Bromlauge wurde sofort mit Essigsäure neutralisiert, das ausfallende unreine Bromylamid mit Kalk destilliert. Die Ausbeute betrug 45%, während Hofmann weniger als 30% erhielt.

Wie in diesem letzten Falle, so empfiehlt es sich des öfteren, die Halogenylacylamide zu isolieren und mit Alkalien oder auch Erdalkalien zu erwärmen oder schließlich mit Kalk zu destillieren. Dadurch wird die Ausbeute an Amin in manchen Fällen wesentlich erhöht. In einem folgenden Abschnitt (Chloryl-Bromylverbindungen usw.) finden sich einige Vorschriften zur Darstellung von

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp, R. 6, 373; 8, 173; B. 21, R. 291 (1888); 22, R. 343 (1889). — Chattaway, Soc. 87, 145; C. 1905, I, 1010.

[2]) Chattaway, Soc. 87, 145; C. 1905, I, 1010. [3]) A. W. Hofmann, B. 15, 762 (1882). [4]) A. W. Hofmann, B. 18, 2734 (1885). [5]) A. W. Hofmann, B. 18, 2741 (1885).

[6]) S. Hoogewerff und van Dorp, B. 21, R. 292 (1888). — Über die Einwirkung von Alkalihypochloritlösung auf die Säureamide vergleiche man noch Oechsner de Coninck, C. r. 122, 34; B. 29, R. 33 und 136 (1896).

Halogenyl-acylamiden (S. 1283). So gehen z. B. Bromyl- und Chlorylbenzamid sowie ihre o-, m- und p-Nitroderivate mit Kalilauge leicht in die entsprechenden Amine, also Anilin, o-, m- und p-Nitranilin, über. Bei dem o- und m-Derivat wurden hierbei intermediär auftretende Verbindungen beobachtet, indessen nicht näher untersucht[1]).

**Überführung von Phenylacetamid, $C_6H_5CH_2CONH_2$, in Bromylphenylacetamid, $C_6H_5CH_2CONH \cdot Br$, und Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$.** Man löst 1 Mol Brom in 4 Molen Kaliumhydroxyd mittels der 16fachen Gewichtsmenge Wasser und fügt die Lösung zu einem Mol Phenylacetamid. Neutralisiert man die Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich Bromylphenylacetamid aus, das aus Benzol, Essigsäure oder Chloroform in Nadeln vom Schmelzpunkt 123—125° kristallisiert (Salze der Verbindung zu isolieren, gelang nicht[2]).)

Zur Darstellung von Benzylamin erwärmt man, ohne anzusäuern, kurze Zeit auf dem Wasserbade und treibt die entstandene Base mit Wasserdampf ab. Die Ausbeute beträgt 80—85% und das Amin ist frei von Bromverbindungen[3]).

**Abbau des Pikolinsäureamids zu $\alpha$-Aminopyridin**[4]). 5 g feingepulvertes Pikolinsäureamid werden mit einer Lösung von 10 g Brom in einem Liter 3,5%iger wäßriger Kalilauge bis zur vollständigen Lösung übergossen, wozu ca. 800 ccm der Lösung verbraucht werden. Die gelbliche Lösung wird dann aufs Wasserbad gebracht und unter stetem Umschütteln so lange Bromlösung in kleinen Mengen zugesetzt, bis Rotfärbung auftritt. Man erhitzt weiter, bis sich die Flüssigkeit wieder entfärbt hat, filtriert eventuell und versetzt die noch heiße Lösung mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Nach dem Erkalten entzieht man der Lösung durch erschöpfendes Ausäthern ein Nebenprodukt, macht dann mit kohlensaurem Kali stark alkalisch, extrahiert die freie Base mit Äther und destilliert diese bei 199—200°. Der Schmelzpunkt des umkristallisierten Amins liegt bei 56°.

Der Abbau entspricht dem Schema

[Pyridinring]—CO · $NH_2$ ⟶ [Pyridinring]—$NH_2$
N N
Pikolinsäure-amid $\alpha$-Aminopyridin

**Abbau des o-Benzoyl-benzamids zu o-Aminobenzophenon**[5]). Man verwendet einen Überschuß von Natriumhypobromit. Das durch Kristallisation in kristallinischer und feinverteilter Form gewonnene Benzoylbenzamid wird nur durch Abpressen von der Mutterlauge befreit, jedoch nicht besonders getrocknet, damit es sich besser in dem alkalischen Hypobromit löst.

10 g dieses Säureamids werden mit 30 ccm 10%iger Natronlauge gut verrieben und das Gemisch in eine Lösung von 15 g Ätznatron, 15 g Brom und 100 ccm Wasser eingetragen. Damit die Temperatur nicht über 8° steigt, ist ein Stückchen Eis zugefügt. Das Amid löst sich auf. Bleibt etwas ungelöst, so wird filtriert und der Rückstand mit einer neuen Menge Hypobromit behandelt. Das Filtrat erhitzt man nach Zusatz von 5 ccm Alkohol zum Sieden, wobei sich gelbe Tropfen ausscheiden. Nach dem Erkalten werden diese fest. Das erhaltene o-Aminobenzophenon ist meist sofort rein, kann aber aus Alkohol umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 105°.

Aus 10 g Amid werden 4 g Aminobenzophenon erhalten. 1,2 g Amid und 3 g Benzoylbenzoësäure lassen sich zurückgewinnen.

Der Abbau entspricht dem Schema

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

o-Benzoyl-benzamid o-Amino-benzophenon

**3.** Unter Umständen führt man den Hofmannschen Abbau der Säureamide statt mit Alkali- mit Erdalkalihypobromit oder -hypochlorit aus[6]).

---

[1]) S. Hoogewerff und van Dorp, R. 8, 173; B. 22 R. 343 (1889).
[2]) S. Hoogewerff und van Dorp, B. 21, R. 292 (1888).
[3]) S. Hoogewerff und van Dorp, B. 20, R. 470 (1887).
[4]) Hans Meyer, M. 15, 173 (1894). — Über den Abbau des Cinchoninsäureamids zu $\gamma$-Aminochinolin vergleiche man S. Hoogewerff und van Dorp, R. 10, 144; C. 1892, I, 303.
[5]) C. Graebe und F. Ullmann, A. 291, 12 (1896).
[6]) Vgl. z. B. van Dam, R. 15, 106; B. 29, R. 794 (1897).

Namentlich in der Technik wird das Alkali wenn möglich durch das billigere Erdalkali ersetzt. Auch Alkalikarbonate und -bikarbonate werden gelegentlich mit gutem Erfolge an Stelle des freien Alkalis verwandt.

4. Natriumalkoholat bez. alkoholisches Kali spielen bei der Darstellung der Amine aus den Säureamiden eine besonders wichtige Rolle und zwar vornehmlich bei den Amiden höheren Molekulargewichts und in der hydroaromatischen Reihe. Hier gibt die ursprüngliche Hofmannsche Methode nur geringe oder keine Ausbeute. Denn an Stelle des Amins bildet sich in mit dem Molekulargewicht steigendem Maße das Nitril,

$$RCH_2NH_2 + 2\,Cl_2 = R\cdot CN + 4\,HCl,$$

so daß die Methode schon von Hofmann[1]) zur Darstellung höherer Nitrile benutzt worden ist. (Man vergleiche hierüber S. 683 der Zyangruppe.) Benutzt man dagegen alkoholisches Kali bez. Alkoholat, so erhält man nach Jeffreys auch aus kohlenstoffreicheren Säureamiden gute Ausbeute an Amin, indem das Bromamidnatriumsalz nach der Umlagerung in ein Urethan übergeht, welches bei der Verseifung das Amin liefert[2]):

$$\text{(I)}\ R\cdot C{\overset{\diagup ONa}{\underset{=N\cdot Cl}{}}} \longrightarrow \text{(II)}\ Cl\cdot C{\overset{\diagup ONa}{\underset{=N\cdot R}{}}} \longrightarrow CH_3O\cdot C{\overset{\diagup ONa}{\underset{=N\cdot R}{}}} \longrightarrow CH_3O\cdot C{\overset{\diagup OH}{\underset{=N\cdot R}{}}}$$

$$\longrightarrow CH_3O-CO-NH\cdot R \longrightarrow HOOC-NH\cdot R \longrightarrow CO_2 + H_2N\cdot R.$$

Der Ersatz des Halogens in dem umgelagerten Produkt (II) durch $CH_3O$ ist völlig analog dem Austausch desselben gegen HO bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Bromyl- oder Chlorylphtalimid geben mit Natriumalkoholat in ganz entsprechender Weise *Karboxanthranilsäureester*[3]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N\cdot Cl \xrightarrow{CH_3ONa} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(ONa):N\cdot Cl\\COOCH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N:C(ONa)Cl\\COOCH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\cdot COOCH_3\\COOCH_3\end{matrix}\right.$$

Chlorylphtalimid — Karboxanthranilsäuredimethylester

Daneben entstehen unter bestimmten Bedingungen, die wesentlich von der Konzentration der angewandten Alkoholatlösung abhängen, Harnstoffe der Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOR\\NH-CO-NH-CO\end{matrix}\right. \begin{matrix}ROOC\\ \end{matrix}\!\!\left.\right\rangle C_6H_4.$$

Auch in der Polymethylenreihe hat sich die Jeffreyssche Methode bewährt[4]).

**Überführung von Palmitinsäureamid in Pentadezyl-karbaminsäuremethylester und Pentadezylamin.**

$$\underset{\text{Palmitinsäureamid}}{CH_3(CH_2)_{14}CONH_2} \longrightarrow \underset{\text{Pentadezyl-karbaminsäuremethylester}}{CH_3(CH_2)_{14}NHCOOCH_3} \longrightarrow \underset{\text{Pentadezylamin}}{CH_3(CH_2)_{14}NH_2}$$

25,5 g Pamitinsäureamid werden in 65 g Methylalkohol durch schwaches Erwärmen gelöst, mit einer Auflösung von 4,6 g Natrium (2 Atome) in 115 g Methylakohol gemischt und sofort mit Brom (16 g = 1 Mol.) tropfenweise versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wird die

[1]) A. W. Hofmann, B. 17, 1406, 1920 (1884). — Es gelang sogar mit dieser Methode das Pelargonsäureamid stufenweise bis zur Baldriansäure abzubauen.

[2]) E. Jeffreys, B. 30, 898 (1897); Am. 22, 14 (1899); C. 1899, II, 363. — Vgl. Lengfeld und Stieglitz, Am. 15, 504 (1893); 16, 370 (1894); Stieglitz, Am. 18, 751 (1896). — J. Gutt, B. 40, 2063, 2065, 2066, 2068, 2069, 2070 (1907).

[3]) J. Bredt und H. Hof, B. 33, 21 (1900).

[4]) J. Gutt. B. 40, 2061 Anmerkung 2 (1907).

Mischung 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man kann mit gleichem Erfolge zuerst das Brom und dann das Natriummethylat anwenden. Nachdem mit Essigsäure neutralisiert ist, wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand durch Waschen mit kaltem Wasser von Natriumsalzen befreit. Um das Urethan von etwas Palmitinsäureamid zu trennen, wird es in warmem Ligroïn (Siedepunkt 70—80°) aufgenommen, wobei das Amid zurückbleibt. Die Ausbeute an Urethan erreicht 83—94% der Theorie. Aus Alkohol umkristallisiert, ist es analysenrein.

Zur Darstellung von Pentadezylamin aus dem Urethan kann man dieses durch fünfstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 200° verseifen (oder auch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 110—120° während einer Stunde). Am besten, und zwar mit quantitativer Ausbeute, gewinnt man aber das Amin durch Destillation des Urethans mit dem 3—4fachen seines Gewichts an gelöschtem Kalk. Es wird in Ligroïn gelöst, mit festem Ätzkali und dann durch Destillation über Natrium getrocknet und gereinigt. Siedepunkt 298—301°. F.P. 36,5°.

**Überführung von Hexahydro-m-toluylsäureamid in Hexahydro-m-tolylkarbaminsäuremethylester und 1-Methyl-3-amino-zyklohexan (Hexahydro-m-toluidin).**

```
     CH3                     CH3                         CH3
     |                       |                           |
     CH                      CH                          CH
    /  \                    /  \                        /  \
 CH2    CH2              CH2    CH2                  CH2    CH2
 |      |                |      |                    |      |
 CH2    CH—CONH2         CH2    CH·NH·COOCH3         CH2    CH·NH2
    \  /                    \  /                        \  /
     CH2                     CH2                         CH2
```

Hexahydro-m-toluylsäureamid — Hexahydro-m-tolylkarbaminsäuremethylester — 1-Methyl-3-amino-zyklohexan (Hexahydro-m-toluidin)

Eine Auflösung von 33 g des Amids in 60 g Methylalkohol wird zu einer Lösung von 11 g Natrium in 250 g Methylalkohol gegossen und allmählich 37,5 g Brom zugegeben. Nach kurzem Kochen und Neutralisierung mit Essigsäure wird der Methylalkohol auf dem Wasserbade verjagt, das Produkt mit kaltem Wasser gewaschen und mit Ligroïn aufgenommen. Der Siedepunkt des Urethans liegt bei 123—123,5° bei 12 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 37,5 g oder 94% der Theorie.

35 g des Urethans mit dem vierfachen Gewicht gelöschten Kalks zerrieben und der trocknen Destillation unterworfen, liefern ein Gemisch von Amin und Methylalkohol, das mit Salzsäure neutralisiert wird. Die Lösung wird mit Äther gewaschen, auf dem Wasserbade eingeengt und im Scheidetrichter mit konzentrierter Kalilauge versetzt, das Amin mit festem Kali entwässert und über Natrium destilliert. Es werden 18,5 g reines Amin vom Siedepunkt 150—150,5° erhalten. (747 mm Druck.)

**5.** Schwierigkeiten macht der Hofmannsche Abbau bei ungesättigten Säureamiden. Während z. B. das Phenylpropionsäureamid (siehe oben S. 1252) zum Phenäthylamin abgebaut werden kann, gelingt der Abbau des Phenylpropiolsäureamids, $C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CONH_2$, nicht, obschon das Kaliumsalz des entsprechenden Bromamids entsteht[1]):

$$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CONH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C = C \cdot C\overset{\diagup OK}{:} NBr$$

**6.** Von nicht geringem Interesse ist die vor einigen Jahren durch Schestakow bekannt gewordene Tatsache[2]), daß die $CONH_2$-Gruppe im Sinne der Hofmannschen Reaktion auch dann abgebaut werden kann, wenn sie nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Stickstoff in Verbindung steht, und sogar im einfachsten Falle, dem des Harnstoffs, ist der Abbau geglückt, der natürlich hier zum Hydrazin führen muß:

---

[1]) H. Baucke, R. 15, 123; B. 29, R. 795 (1897).

[2]) P. Schestakow, Z. ang. 16, 1061 (1903); Chemikerzeitung 27, Nr. 90, 1108 (1903), Ж. 37, 1 (1905); C. 1905, I, 1227. — D.R.P. 164755 vom 7. Febr. 1903; Franz. Pat. 329430 vom 16. Febr. 1903. — Winther, I, 120. — C. 1905, II, 1703.

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot NHCl \longrightarrow NH_2 \cdot \overset{\diagup ONa}{C} = NCl \longrightarrow Cl \cdot \overset{\diagup ONa}{C} = N \cdot NH_2$$

$$\longrightarrow HO \cdot \overset{\diagup ONa}{C} = N \cdot NH_2 \longrightarrow HO \cdot \overset{\diagup ONa}{C} = O + H_2N \cdot NH_2.$$

Bekanntlich beruht die Knop-Hüfnersche Bestimmung des Harnstoffs auf dessen Zersetzung mit Natriumhypochlorit oder -bromit in alkalischer Lösung zu Stickstoff, Wasser und Kohlendioxyd:

$$CO(NH_2)_2 + 3\,NaOCl = N_2 + 2\,H_2O + CO_2 + 3\,NaCl.$$

Nach Schestakows Untersuchungen treten hierbei Zwischenprodukte auf, deren Bildung in folgenden Phasen verlaufen soll:

I. $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + NaOCl = NH_2 \cdot C(ONa) : NCl + H_2O$;
II. $NH_2 \cdot C(ONa) : NCl = NH_2 \cdot N : C(ONa) \cdot Cl$;
III. $NH_2 \cdot N : C(ONa) \cdot Cl + NaOH = NH_2 \cdot NH \cdot COONa + NaCl$;
IV. $NH_2 \cdot NH \cdot COONa + H_2O = NH_2 \cdot NH_2 + NaHCO_3$;
V. $NH_2 \cdot NH_2 + 2\,NaOCl = N_2 + 2\,H_2O + 2\,NaCl$.

**Überführung von Harnstoff in Hydrazin.** 6 Teile Harnstoff und 8 Teile Ätznatron werden in einer geringen Menge Wasser gelöst. Das Gemisch beider kühlt man auf 5° ab und fügt sodann eine Menge einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron hinzu, die 7,5 Teile NaOCl enthält. Diese Lösung soll ebenfalls eine Temperatur von 5° haben. Zum Reaktionsgemenge gibt man alsdann 15—20 Teile Benzaldehyd, erwärmt das Ganze auf 80—90° und leitet 10—15 Minuten lang Wasserdampf durch die Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds. Hierauf wird mit Schwefelsäure im geringen Überschuß neutralisiert und nach dem Abkühlen das Benzalazin abfiltriert. Aus diesem gewinnt man Hydrazinsulfat mittels Schwefelsäure von 40° Bé; auf 1 Mol. Azin werden $1\,^1/_4$ Mol. Schwefelsäure genommen; der Benzaldehyd wird im Wasserdampfstrome abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie.

Auch aus Urin kann so Hydrazin gewonnen werden und zwar aus 1 l Urin 30—40 g Hydrazinsulfat.

**Überführung von Benzoylharnstoff in Benzoylhydrazin.** 164 g Benzoylharnstoff und 80 g Natriumhydroxyd werden mit einer geringen Menge Wasser vermischt, dann bis unter + 5° abgekühlt und mit 2,5 l einer ebenso stark abgekühlten Lösung von Natriumhypochlorit versetzt, die 30 g dieses Salzes im Liter enthält. Nach erfolgter Auflösung des Benzoylharnstoffes erwärmt man die Lösung einige Zeit auf 70—80°. Das Benzoylhydrazin (zusammen mit einer geringen Menge von Dibenzoylhydrazin) fällt aus der Lösung aus.

7. Wie der Harnstoff in Hydrazin, der Benzoylharnstoff in Benzoylhydrazin, so kann nach Darapskys Untersuchungen[1]) Biuret unter einseitiger Umlagerung ebenfalls in Hydrazin verwandelt werden:

$$\underset{\text{Biuret}}{NH_2 \cdot CONHCONH_2} \longrightarrow \underset{\text{Hydrazin}}{NH_2 \cdot NH_2}$$

Triazan, $NH_2 \cdot NH \cdot NH_2$, wie es bei doppelseitigem Abbau zu erwarten wäre, entsteht nicht.

Semikarbazid, das beim Abbau des Biurets als Zwischenprodukt auftreten müßte, wird mit Natriumhypochlorit unter stürmischer Stickstoffentwicklung völlig gespalten. Hydrazo- bez. Azodikarbonamid liefert dagegen mit Natriumhypochlorit reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff. Das Hydrazodikarbonamid wird dabei zunächst zu Azodikarbonamid oxydiert, dieses teilweise zu azodikarbonsaurem Natrium verseift, teilweise aber unter einseitiger Umlagerung in Triazenkarbonsäureamid verwandelt, welches sofort in die tautomere Form des

[1]) A. Darapsky, B. 40, 3033 (1907).

entsprechenden Zyklotriazens übergehend, zu Karbaminsäureazid oxydiert wird, worauf dieses zu Natriumazid verseift wird:

$$NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CONH_2 \longrightarrow NH_2\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2 \longrightarrow NH_2CO\cdot N:N\cdot NH_2$$

Hydrazodikarbonamid — Azodikarbonamid — Triazenkarbonsäureamid (Amidoazokarbonamid)

$$\longrightarrow NH_2\cdot CO\cdot N\begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix} \longrightarrow NH_2\cdot CO\cdot N\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \longrightarrow Na\cdot N\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$$

Zyklotriazen-karbonsäureamid — Karbaminsäureazid — Natriumazid

In ähnlicher Weise wird nach Darapsky das Phenylsemikarbazid bez. Phenylazokarbonamid durch alkalische Natriumhypochloritlösung unter Oxydation des zunächst entstehenden Diazobenzolamids (Phenyltriazens) bez. Phenylzyklotriazens in Phenylazid oder Diazobenzolimid übergeführt[1] (Ausbeute 52,9 % bez. 63,9 %):

$$C_6H_5\cdot N:N\cdot CONH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot N:N\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_5N\begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5\cdot N\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$$

Phenylazokarbonamid — Diazobenzolamid (Phenyltriazen) — Phenylzyklotriazen — Diazobenzolimid

Daß Phenyltriazen mit Natriumhypobromit quantitativ in Diazobenzolimid verwandelt wird, hat O. Dimroth nachgewiesen[2].

Nach Darapsky läßt sich die Regel aufstellen, daß nur solche Derivate des Semikarbazids (Hydrazinkarbonsäureamids) mit alkalischer Natriumhypochloritlösung in Abkömmlinge des Stickstoffwasserstoffs bez. diesen selbst übergeführt werden können, die sich zu Azokarbonamiden oxydieren lassen.

Da sich diese Bedingung weder beim Benzylsemikarbazid, das nach Untersuchungen von Busch, Opfermann und Walter ein asymmetrisches sekundäres Hydrazin der Formel $C_6H_5CH_2N(CONH_2)NH_2$ ist, noch auch beim *Benzoyl-semikarbazid,* $C_6H_5CONHNHCONH_2$, erfüllen läßt, lassen sich diese beiden Verbindungen auch nicht in Benzyl- bez. Benzoylazid überführen[3].

**Abbau von Hydrazodikarbonamid, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, zu Stickstoffwasserstoffsäure[4].** 5,9 g Hydrazodikarbonamid werden mit 80 ccm Natronlauge (4 Mol. NaOH) fein verrieben und zu dieser Mischung unter Umrühren und Kühlung mit Eis 195 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) allmählich hinzugefügt. Dabei löst sich die Substanz mit gelber Farbe völlig auf. Die entstandene Flüssigkeit, die neben Stickstoffnatrium das unbeständige Natriumsalz der Azodikarbonsäure — gebildet aus Hydrazodikarbonamid durch Oxydation und Verseifung — enthält, zeigt starken Ammoniakgeruch und entwickelt beim Stehen langsam, aber anhaltend Stickstoff. Nach 12stündigem Stehen wird sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich sofort der charakteristische Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar macht, die mit Wasser abdestilliert werden kann. Ausbeute 8,9 %.

**Abbau von Phenylsemikarbazid zu Diazobenzolimid.** 15,1 g Phenylsemikarbazid werden mit 80 ccm Natronlauge (2 Mol. NaOH) versetzt und 390 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) auf einmal hinzugegeben. Unter schwacher spontaner Erwärmung und geringer Gasentwicklung geht die Substanz beim Umschütteln teilweise mit gelbroter Farbe in Lösung. Diese trübt sich rasch und nimmt deutlichen Geruch nach Diazobenzolimid an. Beim Destillieren der Mischung mit Wasserdampf geht ein rotes Öl über, das ausgeäthert und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat im Vakuum fraktioniert wird. Das Diazobenzolimid geht unter 14 mm Druck bei 59° als hellgelbes Öl über. Ausbeute 52,9 % an reinem Produkt. Als Nebenprodukt tritt etwas Azobenzol auf.

Noch bessere Ausbeute liefert der Abbau von Phenylazokarbonamid, $C_6H_5N:N\cdot CONH_2$ (63,9 %).

---

[1] A. Darapsky, B. 40, 3035, 3038 (1907). — Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins (Neue Folge) Bd. IX, Heidelberg.

[2] O. Dimroth, B. 40, 2376 (1907). — Mit ätherischer Zinnchlorürlösung läßt sich das Diazobenzolimid anderseits bei —20° zu Phenyltriazen reduzieren (Dimroth).

[3] A. Darapsky, B. 40, 3036 (1907). [4] Thiele, A. 271, 128 (1892).

γ) Bildung von Alkyl-azyl-harnstoffen beim Hofmannschen Abbau.

Wirkt auf die alkalische Lösung einer molekularen Menge Brom oder Chlor die dimolekulare Menge eines Säureamids ein, so bildet sich statt eines Amins ein Alkyl-azyl-harnstoff der Formel Alk · NH · CO · NH · Az. Diese Harnstoffbildung ist von der oben S. 1250 erwähnten Entstehung symmetrischer Dialkylharnstoffe scharf zu unterscheiden.

Sie kommt nach Stieglitz und Earle[1]) nicht, wie früher von A. W. Hofmann[2]) angenommen, durch Anlagerung einer Molekel Säureamid an eine Molekel Isozyanat zustande. Denn E. Jeffreys[3]) fand, daß z. B. Phenylisozyanat bei Gegenwart von Säureamid und Alkohol sich nur mit dem letztgenannten vereinigt, und Stieglitz und Earle haben nachgewiesen, daß weder aliphatische noch aromatische Säureamide unter gewöhnlichen Bedingungen an Isozyanate angelagert werden. Nach Stieglitz und Earle bildet sich der Harnstoff vielmehr unter den eingangs erwähnten Verhältnissen als Halogenderivat, indem primär entstehendes Isozyanat sich mit Bromyl- bez. Chlorylazylamid vereinigt:

$$R \cdot CO \cdot NH \cdot Hal + R \cdot N : CO = R \cdot CO \cdot N(Hal) \cdot CO \cdot NH : R.$$

Eine solche Anlagerung geht nach den genannten Autoren sehr leicht — manchmal explosionsartig vonstatten. Aus dem Anlagerungsprodukt entsteht dann durch Einwirkung des Alkalis der halogenfreie Harnstoff:

$$R \cdot CO \cdot N(Hal)CONHR + KOH = R \cdot CO \cdot NH \cdot CONH \cdot R + KOHal.$$

Die Stieglitz-Earlesche Erklärung ist indessen durchaus nicht so einleuchtend wie die Hofmannsche, deren einzige Schwäche — der Nachweis, daß Isozyanate und Säureamide sich unter gewöhnlichen Bedingungen nicht vereinigen — durch Hinweis auf den naszierenden Zustand beider Reagenzien gemildert, wenn nicht behoben werden kann[4]). Übrigens hat man nach E. Mohr[5]) bei Gegenwart überschüssigen Alkalis nicht mit Isozyanaten, sondern mit Alkylkarbamidsäuresalzen zu rechnen, deren Additionsfähigkeit bezüglich der Säureamide noch nicht genau untersucht ist und möglicherweise größer ist als die der Isozyanate.

Die Stieglitz-Earlesche Auffassung läßt unerklärt, warum nicht schon bei der Einwirkung einer Molekel Säureamid auf eine Molekel Halogen in Alkali, vielmehr erst bei Anwendung von zwei Molekeln Säureamid ein Alkyl-azyl-harnstoff auftritt, wenn sie auch den Umstand, daß mehr als die Hälfte des angewandten Säureamids in Form von Alkyl-azyl-harnstoff erhalten werden kann, vielleicht durch eine Regenerierung von Hypochlorit aus Halogenharnstoff und Alkali zu deuten vermag.

A. W. Hofmann[6]) hat eine Reihe der verschiedensten Harnstoffe dargestellt, die auch zur Darstellung von Aminen dienen können, indem man sie durch Erhitzen mit Salzsäure spaltet.

## b) Der Curtiussche Abbau der Säureazide.

Sehr ähnlich dem Hofmannschen Abbau der Säureamide ist der Curtiussche Abbau der Säureazide[7]), die meistens leicht durch Behandlung der Säurehydrazide (aus den Estern mittels Hydrazin gewinnbar) mit salpetriger Säure erhalten werden:

$$R \cdot COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_2NH_2} R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \xrightarrow{NO_2H} R \cdot CO \cdot N\langle{}^{N}_{\|}{}_{N}$$

[1]) J. Stieglitz und R. B. Earle, Am. 30, 412; C. 1904, I, 239.

[2]) A. W. Hofmann, B. 15, 409 (1882).

[3]) E. Jeffreys, Am. 22, 14 (1899).

[4]) Zugunsten der Hofmannschen Erklärung spricht auch eine eben erschienene Arbeit von Ch. Mauguin, A. chim. [8] 22, 297 (1911).

[5]) E. Mohr, J. pr. 79, 281 (1909); 80, 1 (1909).

[6]) A. W. Hofmann, B. 15, 752 (1882).

[7]) Th. Curtius, B. 27, 778 (1894); J. pr. [2] 50, 289 (1894). — Curtius und Clemm. B. 29, 1166 (1896). — Curtius, J. pr. [2] 64, 401, 419 (1901).

Schon gelindes Erwärmen mit Alkohol verwandelt viele Azide unter stürmischer Stickstoffentwicklung in Urethane, die, wie bei der Stieglitz-Jeffreysschen Modifikation des Hofmannschen Abbaus bereits erwähnt, durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung in Amine verwandelt werden können.

Die Umwandlung der Azide in Urethane erklärt Stieglitz[1]) in folgender Weise: Zunächst entsteht durch die Abspaltung von Stickstoff ein System mit zwei freien Stickstoffvalenzen[2]):

$$R \cdot CO \cdot N\langle {N \atop N} \rangle = R \cdot CO \cdot N\langle \quad + N \equiv N$$

Umlagerung dieses hypothetischen Systems führt zu einem Isozyanat, welches Alkohol addiert und so ein Urethan erzeugt:

$$R \cdot CO \cdot N\langle \longrightarrow CO:N-R \xrightarrow{C_2H_5OH} C_2H_5OOC \cdot OH \cdot R$$

Die Stieglitzsche Anschauung wird gestützt durch Versuche von Stoermer und von Schroeter, denen es gelang, eine Anzahl von Isozyanaten durch Erwärmen von Säureaziden in Benzol, Toluol oder Amyläther mit vorzüglicher Ausbeute zu gewinnen. Schroeter bediente sich zur Darstellung der Säureazide der Umsetzung von Säurechloriden mit Natriumazid[3]),

$$R \cdot CO \cdot Cl + N_3Na = R \cdot CON_3 + NaCl,$$

wodurch also die Gewinnung des Esters und Hydrazids umgangen wird[4]).

Auch Wasser wirkt zersetzend auf Säureazide ein, auf einige schon bei gelindem Erwärmen, auf alle bei anhaltendem Kochen[5]). Sie zerfallen dabei unter Wasseraufnahme in Dialkylharnstoffe, Kohlensäure und Stickstoff, so z. B. das Benzoylazid in Karbanilid:

$$2\,C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3 + H_2O = (C_6H_5NH)_2CO + CO_2 + N_2.$$

Die intermediäre Bildung von Isozyanat macht diesen Vorgang verständlich. Man vergleiche das über die Bildung symmetrischer dialkylierter Harnstoffe beim Hofmannschen Abbau Gesagte (S. 1250).

Ähnlich wie die Urethane lassen sich auch die dialkylierten Harnstoffe mit konzentrierter Salzsäure zerlegen[6]):

$$R \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot R + H_2O = 2\,R \cdot NH_2 + CO_2$$

*Man kann also auch auf diesem Wege von den Aziden aus zu Aminen gelangen.* Das entstehende Amin ist ebenso wie beim Hofmannschen Abbau um ein Kohlenstoffatom ärmer als die das Ausgangsmaterial liefernde Säure.

Es sei noch kurz erwähnt, daß Benzoylazid mit Brom beim Kochen in Chloroformlösung Dibromkarbanil und Stickstoff liefert[7]). Auch dadurch wird ein Abbau ermöglicht, der aber von geringerer Wichtigkeit ist.

**Darstellung von Korksäure-hydrazid und -azid aus Korksäureester.** Zu 2½ Mol. nahezu siedenden Hydrazinhydrates läßt man durch einen Rückflußkühler 1 Mol. Korksäureester fließen. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird wie Benzhydrazid[8]) gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält farblose Blätter vom F.P. 185—186°. Man löst 1 Mol. des Hydrazids in viel Wasser, gibt 2½ Mol. Natriumnitrit

[1]) J. Stieglitz, Am. 18, 751 (1896); 29, 49 (1903); C. 1897, I, 49. — Vgl. Slosson, C. 1896, I, 436; G. Schroeter, B. 42, 2336, 3356 (1909); R. Stoermer, B. 42, 3133 (1909); H. Wieland, B. 42, 4207 (1909).

[2]) Auch bei der Zersetzung der Diazofettsäureester, des Pseudo- und Bis-diazoessigesters werden doppelt untereinander gebundene Stickstoffatome bei der Hydrolyse als elementarer Stickstoff abgespalten.

[3]) Natriumazid ist technisch zu beziehen von L. Raschig, Ludwigshafen. — Vgl. a. die Arbeiten von J. Thiele, B. 41, 2681 (1908) und R. Stollé, B. 41, 2811 (1908).

[4]) G. Schroeter, B. 42, 3357 ff. (1909). [5]) Curtius, B. 27, 780 (1894).

[6]) Curtius, B. 27, 781 (1894). [7]) Curtius, B. 27, 780 (1894).

[8]) Curtius, J. pr. [2] 50, 295 (1895).

zu und säuert mit Essigsäure an. Das Azid scheidet sich im Verlauf von kurzer Zeit kristallinisch aus. Der mit Eiswasser ausgewaschene Niederschlag wird im Vakuum getrocknet und bildet farblose Nadeln vom F. P. etwa 25°.

**Überführung von Korksäureazid, $N_3 \cdot OC \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot N_3$, in Hexamethylendiäthylurethan und Hexamethylendiamin.** Das trockne Azid wird am Rückflußkühler mit absolutem Alkohol gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Die Reaktion vollzieht sich schon bei gelindem Erwärmen. Der Alkohol wird abdestilliert, der erstarrte Rückstand aus Alkohol oder Ligroïn umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom F.P. 84°.

Das Urethan wird mit konzentrierter Salzsäure einige Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure in Strömen. Die Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen reines, salzsaures Hexamethylendiamin, welches aus absolutem Alkohol umkristallisiert wird. Es stellt farblose Nadeln vor, die bei 270° noch nicht geschmolzen sind. Zur Darstellung der Base wird das salzsaure Salz mit konzentrierter Kalilauge zersetzt und mit Chloroform behandelt. Die mit Ätzkali getrocknete Chloroformlösung wird fraktioniert. Man erhält eine wasserhelle Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und dem Siedepunkt 192—195°. Bei Zimmertemperatur erstarrt sie zu farblosen Kristallblättern vom F. P. gegen 40°.

Die Curtiussche Reaktion ist namentlich auf eine Reihe mehrbasischer Säuren wie Glutarsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Trikarballylsäure mit gutem Erfolge übertragen worden und, wie das Beispiel zeigt, also auch zur Darstellung von Polyaminen geeignet[1]).

## c) Die Beckmannsche Umlagerung.

(Vgl. 2. Bd. 445).

In der Beckmannschen Umlagerung der Ketoxime[2]) wechselt das Hydroxyl den Platz mit einem der beiden Alkyle:

$$\underset{\text{Acetoxim}}{CH_3 - \underset{CH_3}{\overset{|}{C}} = \underset{OH}{\overset{|}{N}}} \longrightarrow \text{I}\ CH_3 - \underset{OH}{\overset{|}{C}} = \underset{CH_3}{\overset{|}{N}} \longrightarrow \text{II}\ \underset{\text{Methylacetamid}}{CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3}$$

Es resultiert die Pseudoform eines Alkylacylamids (I), die in die stabile Form (II) übergeht. Durch Verseifung des alkylierten Acylamids erhält man neben einer Karbonsäure ein Alkylamin.

Enthält das Ketoxim zwei verschiedene Reste, so sind zwei verschiedene Reaktionsprodukte möglich. So erhält man z. B. aus Methylnonylketoxim sowohl *Acetylnonylamin* wie *Kaprinsäuremethylamid*, durch Abspaltung der Azyle Nonylamin und Methylamin:

$$\underset{\text{Methylnonylketoxim}}{C_9H_{19} - \underset{CH_3}{\overset{|}{C}} = \underset{OH}{\overset{|}{N}}} \begin{array}{l} \nearrow C_9H_{19} - \underset{OH}{\overset{|}{C}} = \underset{CH_3}{\overset{|}{N}} \longrightarrow \underset{\text{Kaprinsäuremethylamid}}{C_9H_{19} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3} \\ \searrow HO - \underset{CH_3}{\overset{|}{C}} = \underset{C_9H_{19}}{\overset{|}{N}} \longrightarrow \underset{\text{Acetylnonylamin}}{CH_3CO \cdot NH \cdot C_9H_{19}} \end{array}$$

Welche der beiden Richtungen bevorzugt wird, hängt nach Hantzsch von der räumlichen Konfiguration der Ketoxime ab, der Art, daß die zum Hydroxyl in syn-Stellung stehenden Alkyle umgelagert werden, die in anti-Stellung nicht[3]). Abweichungen von dieser

---

[1]) Über Darstellung von Cholamin aus Cholalsäurehydrazid vergleiche man S. Bondi und Ernst Müller, Ph. Ch. 47, 503 (1906).

[2]) E. Beckmann, B. 19, 988 (1886). — Siehe weiter V. Meyer und Warrington, B. 20, 502 (1887); E. Beckmann, B. 20, 1507, 2581, 2766 (1887). — P. Wegerhoff, B. 21, 2355 (1888). — Beckmann und Wegerhoff, A. 252, 1; B. 22, R. 590 (1889). — Beckmann und Günther, A. 252, 44; B. 22, R. 592 (1889) u. a. m.

[3]) A. Hantzsch, B. 24, 13, 31, 1192, 4018 (1891). — Vgl. a. A. Hantzsch, B. 24, 36 (1891); B. 25, 1904, 2164 (1892). — H. Thoms, Ber. d. D. pharm. Ges. 11, 12, (1901). — J. Houben, B. 35, 3587 (1902). — Blaise und Guérin, Bl. [3] 29, 1211 (1903).

Regel werden durch eine vor der Beckmannschen Umlagerung eingetretene Konfigurationsänderung erklärt, treten auch im allgemeinen nicht übermäßig hervor.

Bei den Ketoximen der Fettreihe sind syn- und anti-Formen z. B.

$$\begin{matrix} HO-N \\ \| \\ CH_3-C-C_2H_5 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} N-OH \\ \| \\ CH_3-C-C_2H_5 \end{matrix}$$

syn-Methyl-äthylketoxim — anti-Methyl-äthylketoxim

nicht isoliert. Es werden aber in den meisten Fällen bei der Umlagerung solcher Ketoxime zwei verschiedene isomere Alkyl-azylamide erhalten, woraus man auf die Anwesenheit beider Formen schließt.

*Die Beckmannsche Umlagerung kann also nicht nur zur Darstellung bestimmter Amine dienen, sie vermag auch nicht selten, durch Erzeugung von vier verschiedenen Spaltprodukten, zwei Säuren und zwei Basen, einen Einblick in die Konstitution eines unbekannten Ketoxims, ja sogar in dessen räumliche Konfiguration zu gewähren und ist nach beiden Richtungen mit Erfolg benutzt worden.*

Nach Hantzsch hat von allen Alkylen das Methyl den stärksten abstoßenden Einfluß auf das Hydroxyl des Oxims. Bei Ketoximen mit verschiedenen Alkylen sind daher die Anti-Methylformen und folglich der Austausch des Hydroxyls gegen das größere Radikal bei der Beckmannschen Umlagerung begünstigt.

**Als umlagernde Mittel dienen** Phosphorpentachlorid[1]), konzentrierte[2]) oder auch 90 %ige[3]) Schwefelsäure, Schwefelsäure mit Eisessig, rauchende Salzsäure, Eisessig[4]), Eisessig (mit einem Fünftel seines Gewichts an Essigsäureanhydrid) mit Chlorwasserstoff gesättigt[5]), Acetylchlorid[6]), Essigsäureanhydrid[7]), Benzolsulfosäurechlorid in Pyridin oder in Alkali[8]), Sulfurylchlorid[9]) u. a.

Das Hydroxyl der Oximgruppe erleidet durch diese Mittel sicher erhebliche Veränderungen. Bei der Umlagerung mittels Pentachlorphosphors wird es intermediär durch Chlor, bei derjenigen mittels Schwefelsäure durch den Schwefelsäurerest ersetzt, um sich bei der Einwirkung von Wasser auf das Umlagerungsprodukt zu regenerieren.

Man hat es also streng genommen nicht mit der Umlagerung von Oximen, sondern von Oximestern zu tun.

Eine einwandfreie Erklärung des Platzwechsels der Gruppen während der Umlagerung haben wir nicht. Nach Wallach[10]) bildet sich unter Abspaltung von Wasser bez. Chlorwasserstoff bei den aliphatischen Ketoximen ein unbeständiger Dreiring, bei den aromatischen ein Vierring. Unter Anlagerung der Elemente des Wassers, Chlorwasserstoffs usw. öffnet sich der Ring dann wieder unter Erzeugung des Umlagerungsproduktes:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C-CH_3 \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_3\cdot C-CH_2 \\ \|\diagup \\ N \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} CH_3\cdot C-OH \\ \| \\ N\cdot CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ | \\ NH\cdot CH_3 \end{matrix}$$

Acetoxim — N-Methylacetamid

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-C_6H_5 \\ \| \\ NOH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} C_6H_5-C-C_6H_5 \\ \|\diagup \\ N \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} C_6H_5-C\cdot OH \\ \| \\ N-C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ NH-C_6H_5 \end{matrix}$$

Diphenylketoxim — Benzoylanilin

---

[1]) S. z. B. Beckmann, B. 19, 988 (1886). — P. Wegerhoff, B. 21, 2355 (1888); A. 252, 1; B. 22, R. 590 (1889). — E. Günther, A. 252, 44; B. 22, R. 592 (1889) u. v. a.

[2]) S. z. B. Beckmann, B. 20, 1507 (1887). — P. Wegerhoff, B. 21, 2355 (1888); B. 22, R. 590 (1889) usw. [3]) S. z. B. Thoms, Ber. d. D. pharm. G. 11, 12 (1901).

[4]) S. z. B. Beckmann, B. 20, 2584 (1887).

[5]) S. z. B. Beckmann, B. 20, 2581 (1887); Wegerhoff, B. 21, 2355 (1888); 22, R. 590 (1889). [6]) S. z. B. V. Meyer u. Warrington, B. 20, 502 (1887); Beckmann, B. 20, 2583 (1887). [7]) S. z. B. Beckmann, B. 20, 2584 (1887).

[8]) H. Wege, B. 24, 3539 (1891); Werner und Piguet, B. 37, 4295 (1905).

[9]) Werner u. Piguet, B. 37, 4310 (1905). [10]) O. Wallach, A. 346, 272 (1906).

Neben der gewöhnlichen Beckmannschen Umlagerung, die sie als Umlagerung „erster Art“ bezeichnen, unterscheiden Werner und Piguet eine „Beckmannsche Umlagerung zweiter Art“, die besonders für o-Diketonmonoxime charakteristisch ist, gelegentlich aber auch bei einfachen Ketoximen wie Kampher- und Fenchon-oxim gefunden wird. Dieselben Autoren haben in dem schon von Tiemann und Pinnow[1]) zur Umlagerung von Benzenylamidoxim und seinen Homologen, dann von Wege (neben Toluol- und Naphtolsulfosäurechlorid) benutzten Benzolsulfosäurechlorid ein Umlagerungsmittel erprobt, das sich auch in alkalischer Lösung und in Pyridin und namentlich zur Bewirkung der „Beckmannschen Umlagerung zweiter Art“ geeignet erweist[2]).

Bei der Umlagerung zweiter Art wandert das Hydroxyl an das dem stickstofftragenden benachbarte Kohlenstoffatom, ohne durch ein Radikal ersetzt zu werden. Es tritt Sprengung der Kohlenstoffkette und Bildung eines Nitrils ein. Bei den o-Diketonmonoximen tritt das Hydroxyl an das Karbonyl, z. B.:

$$\underset{\underset{N\cdot OH}{\|}}{C_6H_5\cdot C}\cdot CO\cdot C_6H_5 \longrightarrow \underset{\underset{N}{|||}}{C_6H_5\cdot C} + \underset{\underset{OH}{|}}{CO\cdot C_6H_5}$$

Beim Kampferoxim (zum Teil) an das quaternäre Atom:

$$\begin{array}{c}CH_2-CH-CH_2\\ |\quad CH_3\cdot C\cdot CH_3\quad |\\ CH_2-C-C=NOH\\ |\\ CH_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2-CH-CH_2\\ |\quad CH_3\cdot C\cdot CH_3\quad |\\ CH_2-C\cdot OH\quad C\equiv N\\ |\\ CH_3\end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{c}CH_2-CH-CH_2\\ |\quad CH_3\cdot C\cdot CH_3\quad |\\ CH=C\qquad CN\\ |\\ CH_3\end{array}$$

Kampferoxim — Oxydihydrokampfolensäurenitril — Kampfolensäurenitril

Auf Grund der Beobachtung, daß Diacetylmonoximbenzoat schon mit verdünntem kaltem Alkali in Acetonitril, Benzoe- und Essigsäure sowie Dimethylglyoximdibenzoat zerfällt, halten Diels und Rhodius[3]) es für wahrscheinlich, daß die Beckmannsche Umlagerung zweiter Art beim Benzilmonoxim unter dem Einflusse des Benzolsulfosäurechlorids so verläuft, daß zunächst ein Benzolsulfosäureester entsteht, der dann in Benzonitril, Benzoesäure und Benzolsulfosäure zerfällt:

$$\underset{\underset{N\cdot O\cdot SO_2C_6H_5}{\|}}{C_6H_5\cdot C}\cdot CO\cdot C_6H_5 + \underset{\underset{H}{|}}{OH} = \underset{\underset{N}{|||}}{C_6H_5\cdot C} + \begin{array}{l}HOOC\cdot C_6H_5\\ HO_3S\cdot C_6H_5\end{array}$$

Benzolsulfosäureester des $\alpha$-Benzilmonoxims

Denselben Autoren erscheint es nicht ausgeschlossen, daß auch bei der gewöhnlichen Beckmannschen Umlagerung zuerst eine Umlagerung zweiter Art und Spaltung eintritt, dann die Spaltstücke sich in anderer Weise wieder aneinander lagern, z. B.:

$$\underset{\underset{N\cdot Cl}{\|}}{C_6H_5\cdot C}\cdot CO\cdot C_6H_5 \longrightarrow \underset{\underset{N}{|||}}{C_6H_5\cdot C}\quad \underset{\underset{Cl}{|}}{CO\cdot C_6H_5} \longrightarrow \underset{\underset{N\cdot COC_6H_5}{\|}}{C_6H_5\cdot C}\cdot Cl$$

In diesem Falle bestände Aussicht, Säurechloride an Zyanide anzulagern und mit Wasser in azylierte Säureamide umzuwandeln. Da das nicht gelingt, ist die Annahme von Diels und Rhodius nicht einwandfrei, immerhin durch Hinweis auf den naszenten Zustand der Spaltstücke zu stützen.

---

[1]) Tiemann und Pinnow, B. 24, 4162 (1891). — Aus den Amidoximen entstehen durch Umlagerung Arylharnstoffe genau entsprechend der Umlagerung der Ketoxime:

$$\underset{\underset{HO\cdot N}{\|}}{Ar\cdot C\cdot NH_2} \longrightarrow \underset{\underset{Ar\cdot N}{\|}}{HO\cdot C\cdot NH_2} \longrightarrow \underset{\underset{NH\cdot Ar}{|}}{OC\cdot NH_2}$$

[2]) Werner u. Piguet, B. 37, 4295 (1905). [3]) Diels u. Rhodius, B. 40, 1630 (1907).

Bei der Besprechung des Hofmannschen Abbaus der Säureamide ist bereits die Erklärung dieses Abbaus durch Stieglitz erwähnt worden, wonach ein intermediär auftretendes System mit zwei freien Stickstoffvalenzen angenommen wird (S. 1249), gleichzeitig die Auffassung dieses Abbaus von Hoogewerff und van Dorp sowie Stieglitz als einer Beckmannschen Umlagerung, wozu allerdings zu bemerken ist, daß keine Möglichkeit vorhanden ist, die Stieglitzsche Annahme eines Systems mit zwei freien Stickstoffvalenzen auf die Beckmannsche Umlagerung zu übertragen.

Über den Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung vergl. man noch Sluiter[1]).

**Überführung von Acetoxim in Methylamin durch Beckmannsche Umlagerung und Spaltung des Umlagerungsproduktes.** 10 g Acetoxim, $(CH_3)_2C:NOH$, werden in einem geräumigen Kolben in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit kleiner Flamme erwärmt. Es erfolgt bald heftiges, aber gefahrloses Aufkochen, und die Reaktion ist beendet. Man übersättigt die erkaltete Flüssigkeit mit Alkali und destilliert das ammoniakfreie Methylamin ab. Der Reaktionsverlauf entspricht dem Schema:

$$\underset{\text{Acetoxim}}{CH_3\cdot\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}=NOH} \rightarrow \left(CH_3\cdot\underset{OH}{\overset{|}{C}}=N\cdot CH_3 \rightarrow\right) \underset{\text{Essigsäuremethylamid}}{CH_3\cdot CO\cdot NHCH_3} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Methylamin}}{CH_3NH_2}$$

Die höheren Fettsäurealkylamide werden nicht so leicht gespalten wie das Essigsäuremethylamid, lassen sich vielmehr oft als Produkte der Beckmannschen Umlagerung isolieren.

**Umlagerung von Diphenylketoxim in Benzanilid mit konzentrierter Schwefelsäure.** Man erwärmt Diphenylketoxim mit dem fünffachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100°, gießt die resultierende bräunliche Lösung in Wasser, behandelt die entstehende Fällung mit Sodalösung und kristalliert sie dann aus Alkohol um. Man erhält reines Benzanilid $C_6H_5NH\cdot COC_6H_5$ vom Schmelzpunkt 160°.

Erwärmt man das Gemisch von Diphenylketoxim und Schwefelsäure längere Zeit, so erhält man auch hier die Spaltungsprodukte des Säureamids, Benzoësäure und Anilin.

Die durch Beckmannsche Umlagerung gewonnenen Amine sind leichter ammoniakfrei zu gewinnen als die durch den Hofmannschen Abbau aus den Säureamiden zu erhaltenden.

**Umlagerung von Benzophenonoxim in Benzanilid mit Phosphorpentachlorid.** Man fügt zu einer molekularen Menge Phosphorpentachlorid, das mit dem doppelten Gewicht Phosphoroxychlorid übergossen ist, unter Kühlung mit Eiswasser allmählich die molekulare Menge Benzophenonoxim. Nachdem eine klare, hellgelbe Lösung mit einem ebenso gefärbten Bodensatz entstanden ist, destilliert man unter Evakuieren auf dem Wasserbade das Phosphoroxychlorid ab. Um die letzten Reste flüchtiger Phosphorverbindungen zu beseitigen, wird über dem Rückstande einige Male etwas mit Natrium getrockneter Petroläther destilliert. Den Rückstand mischt man vor dem völligen Erkalten und Erstarren nach und nach unter Umschütteln mit der 6—8fachen Menge trockenen Petroläthers und gießt die Lösung ab, nachdem sich die ausgeschiedenen halbfesten Phosphorverbindungen beim Schütteln vollständig am Kolben angesetzt haben. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers, zuletzt im Vakuum, erhält man das Chloryl-benzophenonimid, $(C_6H_5)_2C:N\cdot Cl$, in Kristallen vom Schmelzpunkt 41°. Man übergießt es mit 90%igem Alkohol, versetzt mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, fügt Wasser hinzu und kristallisiert das ausgeschiedene Benzanilid aus Alkohol um.

Die asymmetrischen Ketoxime der Fettreihe lagert man nach Hantzsch[2]) mit Phosphorpentachlorid besser in etwas anderer Weise um:

Man trägt das Pentachlorid in die ätherische Lösung des Oxims ein bis zum Aufhören der Gasentwicklung, gießt vom Überschuß des Pentachlorids ab und behandelt die Lösung mit kaltem Wasser, welches entweder die substituierten Säureamide oder deren Spaltungsprodukte aufnimmt.

Über verschiedenartige Wirkung der einzelnen Umlagerungsmittel vergleiche man die Originalliteratur[3]).

---

[1]) C. H. Sluiter, R. 24, 372 (1905); C. 1905, II, 1178.
[2]) A. Hantzsch, B. 24, 4019 (1891). [3]) G. Schroeter, B. 44, 1207 (1911).

**„Beckmannsche Umlagerung zweiter Art" von α-Nitroso-β-naphtol in o-Zyanzimtsäure.** Man löst 5 g α-Nitroso-β-naphthol in 20 ccm Pyridin und setzt 5,5 g Benzolsulfosäurechlorid hinzu, wobei sich die Mischung bis zum Sieden erhitzen kann. Es scheidet sich eine braune kristallinische Substanz ab. Die Reaktionsmasse, in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, bildet einen gelben Niederschlag, der zur Reinigung in Soda gelöst wird. Die filtrierte Lösung wird mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag, aus Eisessig umkristallisiert, liefert blaßgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 245—250°. Die benzolische mit Tierkohle gekochte Lösung gibt beim Erkalten weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 254°. Die Verbindung ist o-Zyanzimtsäure und entsteht um so reichlicher, je konzentrierter die verwendete Pyridinlösung und je energischer die Umlagerungsreaktion war. So bildet sie sich in reichlicher Menge, wenn sämtliches Benzolsulfosäurechlorid auf einmal zugesetzt wird. Die Umlagerung entspricht dem Schema:

NOH, CO, CH, CH → C ⁝ N, COOH, CH, CH

α-Nitroso-β-naphtol    o-Zyanzimtsäure

Über weitere Beispiele für die Beckmannsche Umlagerung vgl. 2. Bd. 446.

## d) Die O. Fischer-Heppsche Umlagerung der Arylnitrosamine.

*Diese Umlagerung von Alkylarylnitrosaminen besteht im Austausch der am Stickstoff haftenden Nitrosogruppe gegen ein Wasserstoffatom des aromatischen Kerns und führt zu Kernnitrosoderivaten sekundärer Arylamine.*

Die Konstitution dieser letzteren wird besser durch die neuere O. Fischersche Formel (I) als durch die ältere (II) wiedergegeben. Wir haben es in den Nitrosobasen also mit chinoiden Verbindungen und in der Fischer-Heppschen Umlagerung mit einem Übergang von Benzolabkömmlingen in solche des Chinons zu tun:

R · N(NO) → R · NH, I, O, N oder R · NH, II, NO

neuere Formel    ältere Formel

In der Benzolreihe tauscht sich ein p-ständiges Wasserstoffatom gegen die Nitrosogruppe aus, ebenso bei den Nitrosaminen der sekundären α-Naphtylamine. Dagegen ist in der β-Naphtylaminreihe eine Wanderung der Nitrosogruppe in o-Stellung zur Alkylaminogruppe beobachtet worden:

$\cdot N(NO)C_2H_5$ → NO, $\cdot NH \cdot C_2H_5$

β-Naphtyl-äthyl-nitrosamin    α-Nitroso-β-äthyl-naphtylamin

[1]) O. Fischer und E. Hepp, B. 19, 2991 (1886); B. 20, 1247 (1887); B. 20, 2471 (1887). — M. Ikuta, A. 243, 272 (1887). — L. Wacker, A. 243, 290 (1887). — E. Kock, A. 243, 307 (1887). — O. Fischer und E. Hepp, B. 21, 685 (1888); A. 255, 144 (1889). — A. Reichhold, A. 255, 162 (1889). — L. Pflug, A. 255, 168 (1889). — Th. T. Best, A. 255, 176 (1889). — O. Fischer, A. 286, 145 (1895). (Hier Besprechung der Formeln und der Auffassung des Vorgangs.) — O. Fischer und H. Apitzsch, A. 286, 156 (1895). —

Voraussetzung für die Möglichkeit der Umlagerung ist natürlich, daß die p-Stellung nicht durch ein Radikal eingenommen ist. (Eine Ausnahme bildet der erwähnte Fall der $\beta$-Naphtylaminreihe.) An anderer Stelle substituierte Alkylarylnitrosamine sind dagegen in ziemlicher Zahl der Umlagerung unterworfen worden, auch wenn die Substituenten keine Alkyle, sondern Halogen oder Oxalkyle waren, so die Nitrosamine der Alkyl-o-toluidine, des Chlordiphenylamins, des m-Chlor- und m-Brommethylanilins[1]) des Methyl-o-anisidins[2]), der Alkylanthranilsäuren[3]) usw. Metaständiges Karboxyl scheint dagegen hinderlich zu sein[4]).

Bedingung für den Eintritt der Umlagerung ist anscheinend auch das unmittelbare Haften des die Nitrosogruppe tragenden Stickstoffs an einem aromatischen Kern. So lagert sich das Nitrosoderivat des Tetrahydrochinolins in ein Kernnitrosoderivat um[5]),

NO · N, $CH_2$, $CH_2$, $CH_2$ ⟶ H · N, $CH_2$, $CH_2$, $CH_2$, NO ,

das des Tetrahydroisochinolins indessen ebensowenig wie das eines Alkylbenzylamins.

Als **Umlagerungsmittel für die Nitrosamine** dient gewöhnlich alkoholischer Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff, der nötigenfalls mit Äther oder einem anderen passenden Mittel verdünnt wird. Man läßt die Nitrosaminlösung in der Kälte damit stehen. Meistens scheiden sich dann nach einiger Zeit die gelben oder gelbroten Chlorhydrate der entstandenen Nitrosobasen aus. Wie Weinberg[6]) fand, kann das Äthyl-o-tolylnitrosamin schon mit wäßriger Salzsäure so leicht in das Kernnitrosoderivat umgewandelt werden, daß man die Darstellung der Nitrosobase mit derjenigen des Nitrosamins aus dem Äthyl-o-toluidin in einer Operation ausführen kann[7]).

In einzelnen Fällen läßt sich der alkoholische Halogenwasserstoff vorteilhaft durch Eisessig-Halogenwasserstoff[8]) ersetzen. Auch rauchende Salzsäure[9]) lagert die meisten Arylalkylnitrosamine sehr rasch um.

Das Chlorhydrat des aus Trimethyl-m-phenylendiamin hergestellten Nitrosamins lagert sich sogar in festem Zustande beim Erwärmen auf $80-100^0$ in das Chlorhydrat der isomeren Nitrosobase um[10]).

---

O. Fischer und E. Diepolder, A. 286, 163 (1895). — O. Fischer und M. Gmelin, A. 286, 176 (1895). — O. Fischer und W. Hofmann, A. 286, 182 (1895). — Man vergleiche J. L. Bridge, A. 277, 79 (1893). — A. Weinberg, B. 25, 1610 (1892).

[1]) M. Ikuta, A. 243, 272 (1887).

[2]) Th. T. Best, A. 255, 176 (1889).

[3]) J. Houben und W. Brassert, B. 40, 4740 (1907). — J. Houben, W. Brassert und L. Ettinger, B. 42, 2750 und 2752 (1909). — J. Houben, B. 42, 3190 (1909).

[4]) J. Houben und W. Brassert, B. 43, 206 (1910).

[5]) O. Fischer und E. Hepp, B. 20, 1250 (1887). — J. Ziegler, B. 21, 862 (1888).

[6]) A. Weinberg, B. 25, 1610 (1892).

[7]) Siehe O. Fischer und E. Diepolder, A. 286, 166 (1895).

[8]) J. Houben und W. Brassert, B. 40, 4740 (1907).

[9]) J. Houben, W. Brassert und L. Ettinger, B. 42, 2750, 2751 (1909). — Vgl. 2. Bd. dieses Werkes S. 742.

[10]) O. Fischer, A. 286, 150 (1895).

Nach einer Anmerkung Bambergers vollzieht sich die Fischer-Heppsche Umlagerung anscheinend sogar im Sonnenlicht.

Vorschrift zur **Darstellung von p-Nitroso-monomethylanilin aus Methylphenylnitrosamin durch Umlagerung** siehe 2. Bd. S. 728.

## l) Andere zu Basen führende Umlagerungen in der aromatischen Reihe.

**1.** Daß Phenylnitramin unter dem Einfluß von Mineralsäure, ja schon bei bloßer Belichtung in o- und p-Nitranilin übergeht, ist bereits erwähnt (S. 1160)[1].

**2.** $\beta$-Phenylhydroxylamin lagert sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure — Halogenwasserstoff ist ungeeignet[2]) — in p-Amidophenol um[3]):

NHOH → $NH_2$, OH

$\beta$-Phenylhydroxylamin p-Amidophenol

Analog verhalten sich andere Arylhydroxylamine[4]).

**3.** Chloryl-, Bromyl- und Jodylverbindungen (Nomenklatur siehe unten, S. 1281) der Aniline und ihrer Derivate gehen beim Erwärmen oder bei Einwirkung von Säuren, einige sogar spontan, in kernchlorierte Verbindungen über, so das Chlorylacetanilid bei 172° oder bei Einwirkung kalter konzentrierter Salzsäure in p-Chloracetanilid[5]):

$N(Cl)COCH_3$ → $NH \cdot COCH_3$, Cl

Chloryl-acetanilid p-Chlor-acetanilid

Namentlich Chattaway und seine Schüler haben auf diesem Wege eine Reihe halogenierter Arylamine und Arylaminderivate gewonnen. Nach Chattaway geht der Chlorierung und Bromierung eines Anilids in allen Fällen eine Chlorylierung bez. Bromylierung voraus, worauf Umlagerung eintritt. Der Grad deren Schwierigkeit entspricht der relativen Schwierigkeit der Chlorierung[6]).

**4.** Die *Umlagerung der Diazoamino- in Amidoazoverbindungen* ist 2. Bd. S. 870 besprochen (Diazogruppe), die *Benzidinumlagerung* der Hydrazokörper 2. Bd. S. 887, die *Semidinumlagerung* 2. Bd. 888.

---

[1]) Über Umlagerung von Nitraminen und verwandten Substanzen vergleiche man F. S. Kipping K. J. P. Orton, S. Ruhemann, A. Lapworth und J. T. Hewitt, Chem. N. 102, 203, C. 1911, I, 135.

[2]) E. Bamberger, B. 28, 251 (1895).

[3]) P. Friedlaender und Mitarbeiter, B. 26, 177, 2260 (1893); B. 27, 192 (1894).

[4]) Vgl. z. B. R. E. Schmidt und L. Gattermann, B. 29, 2943 (1896). — L. Wacker, B. 35, 3927 (1902).

[5]) G. Bender, B. 19, 2272 (1886).

[6]) Man vergleiche über solche Umlagerungen: F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton, C. 1900, I, 179; C. 1900, II, 44. — Soc. 75, 1046 (1899); 77, 134 (1900); 79, 274 (1901); B. 32, 3573 (1899). — Comstock und Kleeberg, Am. 12, 500 (1890). — E. Bamberger, B. 27, 376 (1894). — Armstrong, Soc. 77, 1047 (1900). — Slosson, B. 28, 3265 (1895). — Acree u. Johnson, C. 1907, II, 311. — J. J. Blanksma, R. 21, 366 (1902); 22, 290 (1903).

# B. Nachweis der Amino- und Imino-Gruppe.

## I. Alkylierung und Arylierung der Amino- und Iminoverbindungen.

**1.** *Jodmethyl lagert sich in der Mehrzahl der Fälle an primäre, sekundäre und tertiäre Basen an.* Primäre und sekundäre Basen liefern Jodhydrate der methylierten Basen und mit Alkali die freien methylierten Amine,

$$R \cdot NH_2 + J \cdot CH_3 = \begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix} \!>\! NH \cdot HJ \xrightarrow{KOH} \begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix} \!>\! NH,$$

$$R_2NH + J \cdot CH_3 = \begin{matrix} R \\ R \\ CH_3 \end{matrix} \!>\! N \cdot HJ \xrightarrow{KOH} \begin{matrix} R \\ R \\ CH_3 \end{matrix} \!>\! N,$$

tertiäre Basen dagegen die durch Alkali nicht zerlegbaren substituierten Ammoniumjodide

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix} \!>\! N + JCH_3 = \begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix} \!>\! N \!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}.$$

Nimmt man bei der Methylierung eines primären Amins den entstehenden Jodwasserstoff durch Alkali fort, so kann man durch weitere Einwirkung von Jodmethyl und Alkali stufenweise bis zum Salz der quaternären Base gelangen. Die Einwirkung des Jodmethyls auf die Amine ist also ganz analog der Einwirkung auf Ammoniak[1]).

Ähnlich dem Jodmethyl reagieren auch andere Alkyljodide wie Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- usw. jodid, gewöhnlich jedoch langsamer als das zuerst genannte[2]).

**Methylierung von Piperidin mit Methyljodid zu N-Methylpiperidin $C_5H_{10}N \cdot CH_3$[3]).** Man versetzt Piperidin mit der berechneten Menge Methyljodid. Es bildet sich in heftiger Reaktion das Jodhydrat des n-Methylpiperidins, das durch Alkali in Freiheit gesetzt wird.

**Methylierung von Anthranilsäure mit Methyljodid zu N-Methylanthranilsäure $C_6H_4(COOH)NH \cdot CH_3$[4]).** Man löst anthranilsaures Kali in der zehnfachen Menge Wasser und kocht die Lösung mit der berechneten Menge Methyljodid mehrere Stunden am Rückflußkühler. Es scheidet sich in vorzüglicher Ausbeute und nahezu analysenrein N-Methylanthranilsäure aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man sie analysenrein vom Schmelzpunkt 179°.

**2.** Wie der Methylester des Jodwasserstoffs, *eignen sich auch die Ester des Chlor- und Bromwasserstoffs, der Salpeter- und Schwefelsäure zur Alkylierung der Basen.* Doch reagieren Brom- und besonders Chloralkyle, auch das Methylnitrat[5]) und die Methylschwefelsäure oder methylschwefelsaures Alkali[6]) im allgemeinen wenig glatt und rasch, so daß man hier oft höhere Temperatur — bei den flüchtigen Halogenalkylen unter Druck — anwenden muß.

**3.** Große Bedeutung hat indessen für die Methylierung der neutrale

---

[1]) Vgl. A. W. Hofmann, B. 10, 588 und 591 (1877).

[2]) Vgl. Hans Meyer, M. 21, 930 ff. (1910).

[3]) Cahours, A. chim. [3] 38, 91 (1849). [4]) Hans Meyer, M. 21, 930 (1900).

[5]) Über Alkylierung mit Äthyl- und Propylnitrat vergleiche man O. Wallach und Ernst Schulze, B. 14, 421 (1881).

[6]) Alkylierung sekundärer und primärer Basen mit alkylschwefelsaurem Kalium: Max Passon, B. 24, 1678 (1891).

Dimethylester der Schwefelsäure, das Dimethylsulfat[1]), für die Äthylierung das Diäthylsulfat[2]) erlangt. Nach Ullmann und Wenner *kann das Dimethylsulfat das Jodmethyl in allen Fällen ersetzen, reagiert aber meistens noch bedeutend rascher und besser als dieses.* Vgl. 2. Bd. 604 f.

Langsamer reagiert das Diäthylsulfat.

Bei Anwendung der Dialkylsulfate ist aber der besonderen Giftigkeit namentlich des Dimethylsulfats Rechnung zu tragen[3]).

Ein besonderer Vorzug der Alkylsulfate besteht in ihrem hohen Siedepunkt, der die bequeme Anwendung höherer Temperaturen gestattet.

**Methylierung von Mesidin $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ mit Dimethylsulfat[4]).** 12,7 g Mesidin, 9,5 ccm Dimethylsulfat und 40—50 ccm Wasser werden miteinander geschüttelt, die entstehende klare Flüssigkeit wird zur Abscheidung des gebildeten Methylmesidins mit Salzsäure und 10 g Natriumnitrit behandelt. Das Nitrosamin der sekundären Base scheidet sich als gelbes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl in einer 82 % der Theorie entsprechenden Menge ab. Durch Reduktion läßt sich daraus das Methylmesidin vom Siedepunkt 228—229° bei 739 mm Druck gewinnen.

**Methylierung von m-Nitroanilin zu Monomethylnitroanilin mit Dimethylsulfat[5]).** Man erwärmt 10 g Dimethylsulfat (1,5 Mol.) auf 140° und trägt langsam unter Rühren zwischen 140 und 150° 7 g m-Nitroanilin ein (Vorsicht, damit die Dämpfe des Dimethylsulfats nicht eingeatmet werden!), verdünnt dann die orange gefärbte Masse mit Eiswasser und fügt 10 ccm starke Salzsäure und 36 ccm 10%ige Natriumnitritlösung hinzu. Hierbei scheidet sich das Nitrosomethyl-m-nitroanilin aus, das bei 67° schmilzt und leicht auf bekannte Weise (Reduktion) in die sekundäre Base verwandelt werden kann. Ausbeute 50—60 % der Theorie. Vermehrt man die Menge Dimethylsulfat und steigert die Reaktionstemperatur, so kann man leicht zum Dimethyl-m-nitranilin gelangen.

Auch das Anilin läßt sich mit Dimethylsulfat bei Verwendung der Hinsbergschen Methode leicht und in guter Ausbeute in Methylanilin verwandeln.

**Methylierung von Anilin mit Dimethylsulfat und Toluolsulfosäurechlorid zu Methylanilin[6]).** 10 g Anilin werden mit 25 ccm Wasser übergossen und unter Schütteln 20,5 g p-Toluolsulfosäurechlorid und 82 ccm 10 %ige Natronlauge abwechselnd und in kleinen Mengen hinzugefügt. Es entsteht eine klare Lösung, die mit 10 ccm Dimethylsulfat versetzt

---

[1]) Literatur über Dimethylsulfat: Dumas und Peligot, C. 1835, 279 (hier außer der Einwirkung auf Amine auch schon Veresterung der Benzoesäure mit Dimethylsulfat studiert). — Babo, J. pr. [1] 72, 84 (1857). (Darstellung von Methylanilin aus Anilin und von quaternären Verbindungen aus Lepidinen). — Claesson und Lundvall, B. 13, 1699 (1880). — E. Merck, D.R.P. 102634 (1899), C. 1899, II, 408 — U. Nef, A. 309, 186 (1900). — H. Decker, B. 33, 2276 (1900). — F. Ullmann und Naef, B. 33, 2771 (1900) (Überführung von Akridinen in Akridiniumverbindungen). — F. Ullmann und P. Wenner, B. 33, 2476 (Bestreitung von Angaben Claessons und Lundvalls: Methylierung von Anilin, Chinolinen, Phenol und Arylsulfosäuren; Darstellung von Dimethyl-m-nitranilin und Akridiniumderivaten). — F. Kehrmann und Silberstern, B. 33, 3304 (1900). — A. Baeyer u. V. Villiger, B. 33, 3387 (1900); 34, 748 (1901). — F. Ullmann und Marič, B. 34, 4310, 4321 (1901). — R. Wegscheider, M. 23, 383 (1902). — H. Decker, B. 36, 261 (1903) (Methylierung von 8-Nitrochinolin). — F. Ullmann, A. 327, 104 (1903). — A. Binz, B. 37, 3549 (1904). — A. Werner und Seybold, B. 37, 3656 (1904). — H. v. Liebig, B. 37, 4036 (1904). — Hans Meyer, B. 37, 4144 (1904); M. 25, 476 (1904). — C. Graebe, A. 340, 294 (1905) (hier historische Bemerkungen). — H. Decker, B. 38, 1145 (1905) (auf S. 1147 interressante historische Angaben). — R. F. Weinland und K. Schmid, B. 38, 2327, 3696 (1905). — R. Abegg, B. 38, 4113 (1905). — F. Kehrmann und Duttenhöfer, B. 38, 4197 (1905). — C. Graebe und Thode, A. 349, 207 (1906). — C. Graebe und Bernhard, A. 349, 222 (1906) usw.

[2]) Eine billige Bezugsquelle des sonst recht teuren Diäthylsulfats ist die chemische Fabrik A. Serre, Loriol, Drôme (Frankreich).

[3]) S. Weber, A. Pth. 47, 113 (1901); C. 1901, I, 364.

[4]) F. Ullmann, A. 307, 110 (1903). [5]) F. Ullmann, A. 307, 112 (1903).

[6]) F. Ullmann, A. 307, 110 (1903).

und kräftig durchgeschüttelt wird. Hierbei scheiden sich 25,2 g des bei 95° schmelzenden Toluolsulfosäuremethylanilids aus. Aus der neutralen Mutterlauge kann nach Zusatz von Alkali und wenig Dimethylsulfat noch 1,8 g Methylanilid gewonnen werden, was einer Gesamtausbeute von 96 % entspricht. Die so gewonnenen 27 g werden in einem Gemisch von 34 ccm englischer Schwefelsäure und 13,5 g Eisessig gelöst, die Lösung während drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich noch kurze Zeit auf 120° erhitzt, bis eine Probe sich völlig in Wasser löst. Nachdem das Anilid völlig verseift ist, wird die Masse mit Wasser verdünnt, mit Alkali alkalisch gemacht und das gebildete Monomethylanilin ausgeäthert. Dasselbe siedet bei 193°. Ausbeute 8,81 g = 79,5 % der Theorie.

**4.** Aus Versuchen Ullmann und Wenners[1]) geht hervor, daß gewisse *Arylsulfosäureester, wie z. B. der p-Toluolsulfosäuremethylester,* sich genau so gut wie das Dimethylsulfat zu den mannigfachsten Alkylierungen (auch hydroxylhaltiger Verbindungen) eignen und daß sie alle Vorzüge des Dimethylsulfats, wie hohen Siedepunkt und energische Reaktionsfähigkeit besitzen. Da aber die Darstellung der Arylsulfosäureester, wenn man nicht das technisch fast wertlose p-Toluolsulfosäurechlorid zur Verfügung hat, langwieriger und relativ teuer ist, ist diese Methode eingeschränkt. Eventuell kann aber der p-Toluolsulfosäure äthylester anstelle des nicht so leicht zugänglichen Diäthylsulfats gute Dienste leisten.

**5.** Über Darstellung von Mono-, Di- und Trialkylaminen aus Alkoholen und Chlorzinkammoniak vergleiche man die Originalabhandlung[2]).

**6.** Auch *ungesättigte Alkylhaloide,* z. B. Allyljodid, sind zu Alkylierungen verwendbar. Ist die doppelte Bindung dem Halogen benachbart, so wirkt sie auf dieses reaktivierend und daher fördernd auf den Alkylierungsprozeß[3]).

**7.** Recht glatt lassen sich oft die *Aminosäuren in alkalischer oder neutraler Lösung am Stickstoff* alkylieren[4]).

**8.** In der *Harnsäurereihe* führt ein von E. Fischer[5]) aufgefundenes Verfahren — Alkylierung der Harnsäure, bez. Methylharnsäuren usw. in alkalischer Lösung durch Schütteln mit Jodalkyl — zu guten Resultaten.

**Methylierung des Chlorxanthins mit Methyljodid in alkalischer Lösung zu Chlorkaffeïn[6]).**

```
HN — CO                                  CH₃ · N — CO
|     |                                         |      |
CO   C · NH                 ————→        CO    C · N · CH₃
|     ||    >C · Cl                             |      ||     >C · Cl
HN — C · N                               CH₃ · N — C · N
  Chlorxanthin                                8-Chlor-kaffeïn
```

2 g Chlorxanthin werden in 32,5 ccm Normal-Kalilauge (3 Mol.) gelöst und nach Zusatz von 5 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr zwei Stunden bei 80° geschüttelt. Während der Operation scheidet sich das Chlorkaffeïn in Nadeln aus. Die Flüssigkeit reagiert zum Schluß schwach sauer. Nach dem Erkalten wird das Produkt filtriert und mit kalter, ganz verdünnter Natronlauge ausgelaugt, wobei eine kleine Menge eines Produktes entfernt wird, welches beim Ansäuern wieder ausfällt, aus heißem Wasser in feinen Nadeln kristallisiert und gegen 300° ohne Gasentwicklung schmilzt. Die Ausbeute an Chlorkaffeïn beträgt 1,2 g. Dasselbe besitzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt.

**9.** Die *Halogenaryle sind nicht in gleicher Weise zur Arylierung von Aminverbindungen geeignet wie die Derivate der Fettgruppe.* Ist das Halogen in einer Seitenkette gebunden wie z. B. beim Benzylbromid, so tritt allerdings

---

[1]) F. Ullmann und P. Wenner, A. 327, 120 (1903).
[2]) K. Merz und K. Gasiorowski, B. 17, 623 (1884).
[3]) Vgl. J. Houben und W. Brassert, B. 39, 3239 (1906).
[4]) Darüber vergleiche man z. B. Engeland, B. 42, 2962 (1909).
[5]) E. Fischer, B. 32, 453 (1899). Hier reichliche Literaturangaben.
[6]) E. Fischer, A. 30, 2237 (1897).

wieder ein den Halogenalkylen ähnliches Verhalten ein. Im anderen Falle kann man sich oft mit Vorteil der katalytisch wirkenden Kupfersalze oder des Kupfers selbst (Naturkupfer C) bedienen, um eine Arylierung herbeizuführen. So kann man die Anthranilsäure mit Hilfe von Kupfer durch Brombenzol in der Aminogruppe phenylieren [1]), mit α-Bromnaphtalin naphtylieren [2]) usw.

**Phenylierung der Anthranilsäure mit Brombenzol und Kupfer.** 2 g Anthranilsäure, 3,2 g Brombenzol, 2 g Kaliumkarbonat und ungefähr 0,1 g Naturkupfer C werden in 12 ccm Nitrobenzol gelöst und drei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann bläst man mit Wasserdampf das Nitrobenzol ab und säuert die im Kolben verbliebene wäßrige Lösung nach dem Filtrieren mit Salzsäure an. Die Phenylanthranilsäure fällt als grüne Kristallmasse, die durch Umkristallisieren aus Benzol völlig rein erhalten wird. Ausbeute 3 g, entsprechend 99 % der Theorie.

Ähnlich kann mit p-Bromnitrobenzol die *N-Nitrophenylanthranilsäure* dargestellt werden.

**10.** Die vorstehenden Methoden dienen in manchen Fällen auch zur Alkylierung von Säureamiden. Oft aber geht man besser von den Natriumverbindungen der Säureamide aus, die man durch Umsetzung von Natriumalkoholat oder Natriumamid mit dem Säureamid bei Abwesenheit von Wasser, vornehmlich in Alkohol, flüssigem Ammoniak oder Benzol erhält [3]). Solche Natriumverbindungen lassen sich mit Halogenalkylen, weit besser aber mit alkylschwefelsaurem Kalium alkylieren [4]):

$$R \cdot CO \cdot NH \cdot Na + SO_4(CH_3)K = R \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 + SO_4NaK.$$

**11.** In der aromatischen Reihe ist eine Arylierung von Säureamiden mit Hilfe der obengenannten Methode — Kupfer als Katalysator — beim Benzamid und Salizylamid ausgeführt worden [5]):

$$\underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5CONH_2} \xrightarrow[\text{Cu}]{C_6H_5Br} \underset{\text{Benzanilid}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5}$$

$$\underset{\text{Salizylsäureamid}}{C_6H_4\begin{cases} OH \\ CONH_2 \end{cases}} \xrightarrow[\text{Cu}]{C_6H_5Br} \underset{\text{Salizylsäureanilid}}{C_6H_4\begin{cases} OH \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}}$$

**Phenylierung von Benzamid zu Benzanilid mit Kupfer und Brombenzol.** 1,5 g Benzamid, 3,8 g Brombenzol, 0,5 g Kaliumkarbonat und eine Spur Kupfer werden in 12 ccm Nitrobenzol gelöst und zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Man bläst das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Nach dem Erkalten scheidet die filtrierte Lösung eine braune kristallinische Masse ab, die nach Kristallisation aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 160° zeigt und aus Benzanilid besteht. Die Ausbeute beträgt 50 % der Theorie.

**12.** Besonders leicht lassen sich solche Säureamide oder Imide alkylieren, deren Wasserstoff durch Natrium, Silber, Quecksilber usw. ersetzt werden kann, wie beim Sukzinimid, Phtalimid, Kampfersäureimid [6]), den Sulfosäureamiden, indem man Halogenalkyl auf diese Metallverbindungen einwirken läßt (s. Gabrielsche Phtalimidreaktion S. 1206).

---

[1]) J. Goldberg, B. 39, 1691 (1906). — S. a. J. Houben und W. Brassert, B. 39, 3238 (1906). [2]) D.R.P. 145189 (Höchst).

[3]) C. Blacher, B. 28, 432 (1895). — Titherley, Soc. 71, 460 (1897); 79, 391 (1901). — Franklin und Stafford, Am. 28, 103 (1902).

[4]) Titherley, Soc. 79, 391 (1901).

[5]) J. Goldberg, B. 39, 1692 (1906).

[6]) Siehe z. B. Umsetzung von Kampfersäureimidnatrium mit Alkyl- und Arylhalogeniden: W. C. Evans, Soc. 97, 2237; C. 1911, I, 222.

**13.** In einzelnen Fällen gelingt es, mit Hilfe von Diazomethan eine Verbindung am Stickstoff zu methylieren. So entsteht beim Eintragen von gepulvertem Phtalimid in ätherisches Diazomethan *N-Methylphtalimid*[1]). (Vergleiche 2. Bd. 340, 606.)

## II. Acylierung der Amino- und Iminoverbindungen.

*Unter Acylierung versteht man die Einführung von Säureresten.*

Bei solchen Acylierungsmethoden, die neben der Acylierung zugleich Salzbildung des Amins bewirken, z. B. nach der Gleichung

$$2\,R \cdot NH_2 + CH_3COCl = R \cdot NH \cdot COCH_3 + R \cdot NH_2,\ HCl$$

ist die Stärke der Verwandtschaft zwischen dem Amin und der mit ihr ein Salz bildenden Säure naturgemäß von großem Einfluß auf Eintritt, Schnelligkeit und Grad der Acylierung. Bereits acylierte oder sonst in ihrer Basizität geschwächte Aminoverbindungen, also auch Säureamide, nehmen ein zweites Acyl bei Anwendung von Methoden obiger Art daher schwieriger auf. Anwesenheit einer starken, zwar neutralisierbaren, aber nicht acylierbaren Base, wirkt in solchen Fällen günstig auf die Acylierung der Aminoverbindung ein.

Aus ähnlichen Gründen lassen sich Salze aus Aminosäuren und starken Basen leichter acylieren als die freien Aminosäuren, und die Stärke der neutralisierenden Basen ist nicht ohne Einfluß auf Eintritt und Schnelligkeit der Acylierung derart, daß z. B. Kaliumsalze sich nach Methoden der erwähnten Art gewöhnlich leichter acylieren als Natriumsalze, sofern sich keine störenden Momente aus Gleichgewichtsverhältnissen heraus entwickeln. Wie aber die Basizität der Basen in gewissem Sinne erst bei Gegenwart von Wasser hervortritt, so zeigt sich ihr oben berührter Einfluß auf die Acylierung gewöhnlich auch bei Anwesenheit von Wasser deutlicher als ohne dieses. Wird also das Acylierungsmittel durch Wasser nicht allzuschnell zersetzt, so ist Acylierung einer wäßrigen Lösung der Aminoverbindung oft einer Acylierung wasserfreier Substanz vorzuziehen.

Sekundäre Basen, obzwar oft basischer als die zugehörigen primären, lassen sich gleichwohl im allgemeinen schwerer als diese acylieren. Es spielen also bei der Acylierung jedenfalls auch noch andere — vielleicht sterische und sonstige — Einflüsse eine Rolle.

Zur Acylierung dienen Säuren, Säureester, Säure-anhydride und -haloide, anstelle der letztgenannten gelegentlich auch mit Vorteil Säure-azide.

### 1. Formylierung. (Einführung der CHO-Gruppe.)

Die Formylierung vollzieht sich gewöhnlich schneller und glatter als die Acetylierung. *Man bewirkt sie fast immer mit Ameisensäure,* die manche Arylamine schon in verdünntem Zustande bei kurzem Kochen zum Teil formyliert. So führt schon 16,3 %ige Ameisensäure Anilin, o- und p-Toluidin, Naphtylamin, Phenylendiamin usw. partiell in Formyl-, bez. Diformylverbindung über[2]). In anderen Fällen wendet man konzentriertere oder wasserfreie Säure, gelegentlich auch Ameisensäureester an.[3]).

**Über Darstellung von Formyl-dl-Leuzin** vgl. 2. Bd. 912.

---

[1]) H. v. Pechmann, B. 28, 859 (1895). [2]) G. Tobias, B. 15, 2443 (1882).
[3]) Vgl. A. W. Hofmann, Berl. Ac. Ber. 1865, 659.

W. Traube[1]) hat ganz neuerdings gezeigt, daß das Guanidin sich mit *Äthylformiat* (ebenso, wenn auch weniger leicht mit Äthylacetat, -chlor- und trichloracetat, -benzoat und -m-nitrobenzoat) leicht in Formylguanidin, $NH_2 \cdot C$ (:NH)NH·CHO (bez. die entsprechenden Acylguanidine) bei gewöhnlicher Temperatur umwandeln läßt. Weniger empfehlenswert, aber verwendbar ist das *gemischte Anhydrid der Ameisensäure* und Essigsäure zur Formylierung. Unter Umständen führt auch die *Destillation des sauren oxalsauren Salzes der Base* zum Formylderivat, so beim Anilin[3]).

Da die Formylderivate der Aminoverbindungen ihre Formylgruppe oft leicht wieder abgeben, kann man primäre und sekundäre Basen unter Umständen durch Formylierung von tertiären trennen und bequem regenerieren.

Auch zur Trennung razemischer Verbindungen in ihre optisch aktiven Komponenten ist die Formylierung wiederholt mit Erfolg benutzt worden[4]). Vgl. 2. Bd. 915.

Sekundäre Amine nehmen den Formylrest — wie überhaupt Acylreste — nicht so leicht auf wie primäre Basen[5]).

## 2. Acetylierung. (Einführung der $CH_3CO$-Gruppe.)

**1.** Analog der Formylierung kann die Acetylierung in verschiedenen Fällen der aromatischen Reihe *mittels verdünnter Essigsäure* bewirkt werden. So acetyliert Anilin sich partiell bei 20stündigem Erhitzen mit 15 $^0/_0$ iger Essigsäure auf dem Wasserbade[6]), Phenylhydrazin sogar bei 3stündigem Erwärmen mit 7 $^0/_0$ iger Säure[7]). Andere Amine müssen *durch Kochen mit stärkerer Essigsäure oder mit Eisessig* acetyliert werden. *Man kommt aber auch hier oft mit verdünnter Essigsäure* zum *Ziel, wenn man im Rohr auf 150 bis 160 $^0$* erhitzt.

*Acetylderivate der Amine durch Erhitzen der Aminacetate in Nitrobenzol* stellten Potozki und Gwosdow[8]) dar. Nach halbstündigem Erhitzen bildet sich aus den Acetaten der primären Amine zu 87—95 $^0/_0$, aus denjenigen der sekundären 40—50 $^0/_0$ Amid. Untersuchungen der ungesättigten Amine, z. B. Allylamin, Benzylamin usw. führten zu denselben Zahlen. Die Methode ist also auch zur Charakterisierung ungesättigter Amine verschiedener Substitution verwendbar[8]).

**2.** Eine stärkere acetylierende Wirkung als die Essigsäure entfaltet gewöhnlich *Essigsäureanhydrid.* Das Anhydrid löst sich nicht unbeträchtlich als

---

[1]) W. Traube, B. 43, 3586 (1910).

[2]) A. Béhal, C. r. 128, 1460 (1899); C. 1899, II, 181.

[3]) Ch. Gerhardt, A. Ch. 60, 310 (1846). — A. W. Hofmann, Ber. d. Berl. Acad. Nov. 1866; A. 142, 121 (1866).

[4]) Siehe z. B. E. Fischer und Warburg, B. 38, 3997 (1905). — E. Fischer, B. 39. 2928 (1906) (Formylierung des Leuzins und Glyzins). — E. Fischer, B. 39, 2322 (1906) (Formylierung des dl-Valins). — E. Fischer und O. Weichhold, B. 41, 1287 (1908) (Formylierung der Phenylaminoessigsäure).

[5]) Über die Einwirkung konzentrierter Ameisensäure auf sekundäre Amine vergleiche man E. Willm und Ch. Girard, B. 8, 1196 (1875). — G. Tobias, B. 15, 2866 (1882).

[6]) G. Tobias, B. 15, 2868 (1882).

[7]) H. Milrath, Öst. Ch. Z. 11, 84 (1908). — Ph. Ch. 56, 132 (1908). — M. 29, 337; C. 1908, II, 504.

[8]) Potozki und Gwosdow, Ж 35, 339; C. 1903, II, 339.

solches in Wasser auf und ist bei niedriger Temperatur eine Zeitlang in dieser Lösung haltbar[1]), so daß man oft wäßrige Lösungen oder auch Emulsionen von Aminen in Wasser mit Essigsäureanhydrid acetylieren kann. So geben Anilin, Toluidin, Methylanilin, Phenetidin, Phenylhydrazin, Äthyl-$\beta$-naphtylamin, in wäßriger Lösung oder Suspension bei Eiskühlung mit der $1^1/_2$—2fachen der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid geschüttelt, Acetyl-, Diamine ebenso glatt Diacetylverbindungen[2]).

Nach Pinnow[3]) ist die Eiskühlung sogar überflüssig und ebenso ein größerer Überschuß an Anhydrid. Auch ist die Isolierung der freien Basen nicht nötig, wofern man zur Lösung des Chlorhydrates die zur Bindung der Salzsäure erforderliche Menge Natriumacetat gibt.

Soll beispielsweise **das mit Zinn und Salzsäure erhaltene Reduktionsprodukt eines Nitrokörpers in sein Acetylderivat** übergeführt werden, so wird die vom Zinn befreite Lösung auf einen kleinen Rest eingedampft, mit Soda neutralisiert, eine gesättigte Natriumacetatlösung in berechneter Menge und gleich darauf unter gutem Schütteln der Lösung Essigsäureanhydrid zugegeben[4]). So wurden z. B. aus 28,6 g $\alpha$-Dinitrodimethylanilin 20,6 g gereinigtes Diacetyldiamidomethylanilin erhalten[5]).

Basen, welche sich in der theoretischen Menge Essigsäure nicht lösen, wie z. B. Methyltoluidin, müssen bei der Acetylierung in der Suspension kräftig geschüttelt oder in konzentrierterer Säure gelöst werden. Die Methode eignet sich auch zur Darstellung des $\alpha$-Acetnaphtalids, welches beim Kochen von $\alpha$-Naphtylamin mit Essigsäureanhydrid nur verunreinigt mit Diacetnaphtalid erhalten werden kann.

**Darstellung des Acetyl-$\alpha$-naphtylamins.** 1 g $\alpha$-Naphtylamin werden in 5,5 ccm Essigsäure von 50% gelöst und mit 1 g Essigsäureanhydrid versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich nach wenigen Sekunden und erstarrt zu einem Brei von Acetylnaphtylamin. Durch Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen gewinnt man 1,27 g = 98% der Theorie.

**3.** Einige Amine werden sogar als mineralsaure Salze in wäßriger Lösung acetyliert, so Anilinchlorhydrat unter Freiwerden von Salzsäure, und selbst ein erheblicher Überschuß der Säure verhindert die Acetylierung nicht gänzlich[6]).

Nach Wege[7]) geben Oxime bei der Behandlung mit Alkali und Essigsäureanhydrid glatt die Acetate. Allerdings findet hier die Acetylierung am Hydroxyl statt.

**4.** Auch eine alkoholische Lösung von Essigsäureanhydrid ist zur Acetylierung von Aminen geeignet, da Alkohol in der Kälte von Essigsäureanhydrid nicht acetyliert wird[8]). Beim Erwärmen geht er allerdings in Essigester über, und das ist wiederum ein Mittel, um überschüssig zugesetztes Anhydrid nach der Acylierung des Amins zu entfernen. Man dampft mehrere Male mit Alkohol ein. Der entstehende, viel leichter als Essigsäureanhydrid und Essigsäure flüchtige Ester nimmt das Anhydrid fort[9]).

---

[1]) Vgl. Menschutkin, *Ж*. 21, 192 (1889).

[2]) O. Hinsberg, B. 23, 2962 (1890).

[3]) Joh. Pinnow, B. 33, 417 (1900).

[4]) Man nimmt nach Pinnow, B. 33, 417 (1900), 85% der berechneten Menge Natriumacetat, für asymmetrische Triamine der Benzolreihe, die nur zwei Moleküle HCl binden, zwei Moleküle Natriumacetat. [5]) J. Pinnow, B. 33, 418 (1900).

[6]) J. Pinnow, B. 33, 419 (1900). [7]) Wege, B. 24, 2539 (1891).

[8]) Nietzki, Ch. Z. 27, 361 (1903). — Lumière und Barbier, Bl. [3] 35, 625 (1906).

[9]) Vgl. z. B. E. Fischer, A. 215, 299 (1882) (Acetylierung von Kaffolin).

5. Sehr geeignet ist in vielen Fällen das Pyridin als Lösungsmittel für zu acylierende Aminoverbindungen, die sich in andern Mitteln schwer lösen. Die starke Basizität des Pyridins wirkt dabei fördernd auf die Acylierung. (Siehe oben S. 1271.)

6. A. Kaufmann[1]) acetyliert in **indifferenten** Lösungsmitteln gelöste Amine mit der berechneten Menge Anhydrid durch längeres Erwärmen.

7. H. Franzen[2]) führt die Amine in Acetylderivate über, indem er ihre salzsauren Salze in Benzol suspendiert und mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung kocht. So lassen sich auch Phenylhydrazine und Hydroxylaminchlorhydrat azylieren[3]).

**Acetylierung von Anilinchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid.** 10 g Anilinchlorhydrat und 10 ccm Essigsäureanhydrid werden 1 Stunde im Ölbad auf 130—140° erhitzt; unter Salzsäureentwicklung geht alles in Lösung. Beim Erkalten tritt nur sehr allmählich Erstarrung ein. Abgesaugt, mit wenig Eisessig nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert, stellt das Reaktionsprodukt farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 113° vor.

8. Geht die Acetylierung der Chlorhydrate erst bei höherer Temperatur vor sich, so kann es sich empfehlen, das Lösungsmittel fortzulassen und statt dessen die Substanz mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid zu kochen[4]).

9. Wie das gemischte Anhydrid der Ameisen- und Essigsäure zur Formylierung, so kann man das gemischte Anhydrid der Essigsäure mit einer andern, z. B. der Benzoësäure, zur Acetylierung benutzen[5]). Doch ergeben sich selten Vorteile der Verwendung des einfachen Anhydrids gegenüber.

10. Die acetylierende Wirkung des Essigsäureanhydrids wird durch Zusatz konzentrierter Schwefelsäure oft außerordentlich gefördert. Und zwar genügen manchmal sehr geringe Mengen Schwefelsäure, um die Reaktionsgeschwindigkeit ungemein zu beschleunigen. Diese von Franchimont[6]), dann von Thiele[7]) und von Skraup[8]) angewandte Methode bewährt sich in vielen Fällen ausgezeichnet, wenn andere Methoden versagen. Sie wird allerdings gewöhnlich zur Acetylierung von Hydroxylen angewandt, da Amine durch die zugesetzte Schwefelsäure gebunden werden. Doch kann die Schwefelsäure ebenso wie auch andere starke Säuren die Acetylierung der Amine katalytisch beschleunigen[9]).

11. Auch Natriumacetat ist des öfteren als Zusatz zum Essigsäureanhydrid bei der Acetylierung verwandt worden und häufig von günstigem Einfluß. Wie die freien Basen, wurden auch Salze derselben auf diese Weise acetyliert. Man läßt gewöhnlich einige Stunden lang sieden.

12. Acetylierung durch Erhitzen der Aminoverbindung mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf höhere Temperatur kann

---

[1]) A. Kaufmann, B. 42, 3480 (1909).
[2]) Hartwig Franzen, B. 42, 2465 (1909).
[3]) Vgl. noch H. Nietzki, B. 16, 468 (1883). — H. Wolff, B. 27, 972 (1894). — D.R.P. 71159 (1893) sowie auch G. Heller und Nötzel, J. pr. [2] 76, 59 (1907).
[4]) J. Pollak, M. 14, 407 (1893). — Vgl. a. H. Nietzki, B. 16, 468 (1883).
[5]) A. Béhal, C. r. 129, 68 (1899); C. 1899, II, 1047.
[6]) A. P. N. Franchimont, B. 12, 1941 (1879). — Franchimont, C. r. 89, 711 (1879).
[7]) J. Thiele, B. 31, 1249 (1898).
[8]) Zd. Skraup, M. 19, 458 (1898).
[9]) Vgl. A. E. Smith u. K. J. P. Orton, Proc. Ch. S. 24, 148 (1908); Soc. 93, 1225 (1908).

ebenfalls unter Umständen empfehlenswert sein, besonders bei schwerlöslichen Substanzen, die erst bei höherer Temperatur in Lösung gehen.

**13.** Neben Essigsäureanhydrid spielt das Acetylchlorid als Acetylierungsmittel die bedeutendste Rolle. Es wird sowohl in Lösung als ohne Lösungsmittel angewandt. Manchmal muß gekühlt, in anderen Fällen längere Zeit gekocht oder schließlich im Rohr erhitzt werden. Als Lösungsmittel kommen neben indifferenten salzsäurebindende, wie Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin in Betracht, wobei zu berücksichtigen ist, daß Pyridin Acetylchlorid unter lebhafter Erwärmung und Bildung eines festen Körpers addiert.

**14.** Sehr geeignet zur Acetylierung namentlich von Arylaminen ist nach Pawlewsky[1]) die *Thioessigsäure,* die nach folgender Gleichung wirkt:

$$R \cdot NH_2 + CH_3COSH = R \cdot NH \cdot COCH_3 + SH_2.$$

Die Acetylierung geht meist glatt bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist jedoch zu beachten, daß die Thioessigsäure mit verschiedenen Aminoverbindungen substituierte Aminomerkaptane bildet[2]).

**15.** Wie Ameisensäureester zur Formylierung, läßt sich *Essigester* gelegentlich *zur Acetylierung* verwenden. So gibt Anilin, im Rohr mit Essigester auf 200—220° erhitzt, Acetanilid[3]). Ganz anders geht die Reaktion mit Anilinchlorhydrat: Sie liefert Äthylanilin neben wenig Diäthylanilin.

Da Ammoniak und starke Basen, wie Phenylhydrazin usw. mit Essigester Acetamid bez. Acetyl-phenylhydrazin bilden, so geht auch in diesen Fällen eine Acetylierung mit Hilfe von Essigester vonstatten.

**Acetylierung von Guanidin mit Essigester**[4]). Weit weniger energisch als auf Ameisensäureester wirkt Guanidin auf Essigester ein. Man vermischt eine 15prozentige alkoholische Guanidinlösung mit der äquimolekularen Menge frisch destillierten Essigesters, wobei nur geringe Erwärmung eintritt. Im Verlauf eines oder mehrerer Tage scheidet sich aus der Flüssigkeit Acetylguanidin kristallinisch ab. Es kann, sofern man rasch dabei verfährt, aus wenig heißem Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, umkristallisiert werden.

**16.** Schwerer als Amine sind gewöhnlich Säureamide oder -imide zu acylieren.

Nach A. W. Titherley[5]) stehen zur Acylierung eines primären oder sekundären Amids sechs verschiedene Methoden zur Verfügung: 1. Direkte Behandlung des Amids mit einem Acylchlorid; 2. Behandlung des Amids mit einem Acylchlorid bei Gegenwart von Pyridin; 3. Behandlung des Natrium-Acylamids mit einem Acylchlorid; 4. Kondensation von Estern mit Natrium-Acylamiden; 5. Behandlung eines Natrium-Acylamids mit einem Säureanhydrid; 6. Behandlung des freien Amids mit einem Säureanhydrid.

### 3. Karbäthoxylierung und Karbomethoxylierung.

(Vgl. auch Nachträge.)

**1.** Diese namentlich in der Reihe der Aminosäuren und Polypeptide mit großem Erfolg von Emil Fischer zur Charakterisierung benutzte Acylierung kann *bei den Aminen* recht gut *nach der Claisenschen Methode*[6]) vorge-

---

[1]) B. Pawlewski, B. 31, 661 (1898); 35, 110 (1902).
[2]) Vgl. A. Eibner, B. 34, 657 (1901). [3]) v. Niementowski, B. 30, 307 (1897).
[4]) W. Traube, B. 43, 3588 (1910).
[5]) A. W. Titherley, C. 1905, I, 512. — Man vergleiche A. W. Titherley, Soc. 79, 391, 411; C. 1901, I, 677, 678; Soc. 81, 1520; C. 1903, I, 27, 157.
[6]) L. Claisen, B. 27, 3182 (1896).

nommen werden, *indem man die Base in ätherischer Lösung bei Gegenwart feingepulverten Kaliumkarbonats mit dem Chlorkohlensäureester umsetzt.* Ist das Amin leicht in größerer Menge zu beschaffen, so kann man auch den Chlorkohlensäureester langsam in einen Überschuß gut gekühlten Amins einlaufen lassen:

$$2\,RNH_2 + ClCO_2C_2H_5 = R \cdot NH \cdot COOC_2H_5 + R \cdot NH_2, HCl.$$

2. Ist das zu acylierende Amin wasserlöslich, so genügt oft *ein langsames Zutropfen des Chlorkohlensäureesters zum doppelten Molekulargewicht des in Wasser gelösten und scharf mit Eis gekühlten Amins,* um die Acylierung mit befriedigendem Erfolg auszuführen. Der in Chlorhydrat umgewandelte Anteil des Amins läßt sich nach einiger Zeit durch Alkali regenerieren, worauf die Acylierung fortgesetzt werden kann.

Auch manche in Wasser unlösliche Amine können auf diese Weise karbäthoxyliert werden, wenn man für gründliche Emulsion desselben durch ein Rührwerk Sorge trägt. Die Ausbeute läßt indessen gewöhnlich zu wünschen übrig.

3. *Aminosäuren* werden recht bequem *durch Schütteln der wäßrigen Lösung ihrer Alkalisalze karbäthoxyliert* [1]).

### 4. Laktylierung (Einführung der $CH_3CH(OH)CO$-Gruppe).

Die als Laktylierung bezeichnete *Einführung des Milchsäurerestes* $CH_3CH(OH)CO$ in die Aminogruppe ist *hauptsächlich in der aromatischen Reihe* ausgeführt worden und besonders in der Patentliteratur mehrfach beschrieben. So entsteht das *Laktyl-p-phenetidid* oder *Laktophenin* in guter Ausbeute durch Erwärmen milchsauren p-Phenetidins auf 180° [2]):

$$\underset{\text{p-Phenetidin}}{NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5} + \underset{\text{Milchsäure}}{CH_3CH(OH)COOH} = \underset{\text{Laktophenin}}{CH_3CH(OH)CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5} + H_2O$$

Nach einer Angabe von Elbs [3]) soll sich das Laktophenin sogar in fast quantitativer Ausbeute beim Erwärmen einer Lösung von p-Phenetidin in wäßriger Milchsäure auf 100° bilden. Das von ihm angeführte D.R.P. 70 250 enthält jedoch andere Angaben [4]).

**Darstellung von Laktophenin aus p-Phenetidin und Milchsäure.** 10 Teile milchsaures p-Phenetidin werden auf 180° erhitzt, die Masse in 200 Teile Wasser gegossen, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Laktophenin in derben Nadeln ab. Schmelzpunkt 118°. Es ist leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und heißem Wasser, schwer in Äther und Ligroin.

Auch mit Hilfe von Milchsäureestern, Milchsäureanhydrid oder Laktid sowie mit Milchsäureamid sind Laktylierungen ausgeführt worden [5]).

### 5. Furoylierung.

Mit Brenzschleimsäurechlorid der Formel

```
CH = CH\
|        >O
CH = C—/   COCl
```

---

[1]) E. Fischer, B. 41, 2860 (1908).

[2]) D.R.P. 70250 v. Goldenberg, Geromont & Co. [3]) K. Elbs, J. pr. 83, 1 (1911).

[4]) A. Winther, Zusammenstellung der Patente auf organischem Gebiet Bd. I S. 359 (Töpelmann 1908, Gießen). [5]) Siehe D.R.P. 81539, 85212. Winther, I, 359, 360.

läßt sich in vielen Fällen leicht eine — von E. Baum[1]) als „Furoylierung" bezeichnete — Azylierung der Amine und Aminoverbindungen vollziehen. Das Anhydrid der Brenzschleimsäure erwies sich als ungeeignet.

Die Furoylierung des Methylamins ist bis jetzt nicht gelungen. In anderen Fällen aber geht sie leichter vonstatten als die Benzoylierung. So konnte z. B. das Asparagin furoyliert, aber nicht benzoyliert werden.

Die Furoylverbindungen spalten sich leichter als die Benzoylderivate, besonders glatt mit Barytwasser. Kochen mit Salzsäure bewirkt dagegen manchmal tiefgreifende Zersetzung.

Ein Vorteil der Furoylierung ist noch der Umstand, daß sich die überschüssige — sehr alkohollösliche — Brenzschleimsäure leichter als die Benzoesäure entfernen läßt, ein Nachteil die außerordentlich heftige Wirkung des Brenzschleimsäurechlorids auf die Augenschleimhaut.

***Darstellung des Brenzschleimsäurechlorids.*** *Brenzschleimsäure wird mit der fünffachen Menge Thionylchlorid 1—2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, hierauf die Hauptmenge des Thionylchlorids auf dem Wasserbade abdestilliert. Dann destilliert man über freier Flamme und erhält außer einem Vorlauf in nahezu quantitativer Ausbeute reines, bei 173° übergehendes Brenzschleimsäurechlorid.*

**Furoylierung des Piperidins.** Man furoyliert das Piperidin nach Schotten-Baumann mit Beihilfe von Kalilauge. Die Reaktion vollzieht sich leichter und vollständiger beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Das anfangs ölige Produkt erstarrt beim Abkühlen. Ausbeute an Rohprodukt 80% der Theorie.

**Furoylierung von p-Toluidin.** p-Toluidin wird in der fünffachen Menge Pyridin gelöst und unter starker Kühlung die im doppelten Volumen Äther gelöste berechnete Menge Brenzschleimsäurechlorid zugetropft. Beim Eingießen der Pyridinlösung in Wasser fällt das Furoyltoluidin sofort kristallinisch aus. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Wenn die Temperatur während der Reaktion genügend tief gehalten wurde, ist das Produkt farblos, andernfalls infolge von Zersetzung mehr oder minder rötlich. Das Furoylderivat kristallisiert aus Alkohol in glänzenden regulären Prismen vom Schmelzpunkt 107,5°.

**Furoylierung von Alanin.** 3 g Alanin werden in 20 ccm Wasser suspendiert und 20 g Natriumbikarbonat zugefügt. Unter dauerndem Umschütteln werden allmählich 10 g (3 Mol.-Gew.) Brenzschleimsäurechlorid zugefügt, und zwar stets erst nach dem Verschwinden des Geruchs des Chlorids eine neue Menge. Die Flüssigkeit färbt sich schwach gelblich, und unter lebhafter Kohlensäureentwicklung geht der größte Teil des Bikarbonats in Lösung. Man filtriert vom überschüssigen Bikarbonat ab, fällt das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Salzsäure und kühlt zur vollständigen Fällung eine halbe Stunde lang mit Eiswasser. Die überschüssige Brenzschleimsäure entfernt man mit kaltem Alkohol, worin Furoyl-alanin sehr schwer löslich ist. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ.

Über Furoylierung von Asparagin, l-Asparaginsäure, Alaninäthylester vergleiche man E. Baum[2]).

## 6. Benzoylierung.

**1.** Als Benzoylierungsmittel dient hauptsächlich das *Benzoylchlorid*[3]), das gewöhnlich mit dem doppelten Äquivalent des zu azylierenden Amins um-

[1]) E. Baum, B. 37, 2949 (1904). — Vgl. a. Liès-Bodard, A. 100, 325 (1856); C. r. 43, 391 (1856). — P. Freundler, Bl. [3] 17, 419 (1897). — Gennari, G. 24, 246 (1894). — O. Wallach, A. 214, 229 (1882); H. Schiff, A. 239, 367 (1887).

[2]) E. Baum, B. 37, 2958, 2959 (1904).

[3]) Wenngleich ein Säurechlorid, ist das Benzoylchlorid doch weit weniger reaktiv als z. B. Acetylchlorid, zersetzt sich dementsprechend mit kaltem Wasser nur langsam und ist auch unter den gewöhnlichen Reaktionsbedingungen verhältnismäßig beständig. — Bei seiner Anwendung ist zu beachten, daß käufliches Benzoylchlorid oft sehr unrein ist, namentlich auch Chlorbenzoylchlorid enthält. Vgl. V. Meyer, B. 24, 4251 (1891). — E. Hoffmann und V. Meyer, B. 25, 213 (1892). — E. Bamberger und S. Williamson, B. 27, 1469 Anm. (1894).

gesetzt wird, damit die freiwerdende Salzsäure gebunden werden kann. Meistens empfiehlt sich bei dieser Methode Zusatz eines passenden Lösungsmittels, das die zur Beendigung der Reaktion eventuell erforderliche Temperatursteigerung und womöglich Trennung der beiden Reaktionsprodukte voneinander gestattet.

**2.** Die Hälfte des Amins entzieht sich bei dem eben genannten Verfahren der Benzoylierung als Chlorhydrat. Soll das vermieden werden, so wendet man das *Verfahren von Lossen*[1] *sowie Schotten*[2] *und Baumann*[3] an, *indem man das Amin mit verdünnter Kali- oder Natronlauge und Benzoylchlorid schüttelt.* Manchmal ist hierbei Kalilauge der Natronlauge vorzuziehen[4] (vgl. oben S. 1271). Gewöhnlich arbeitet man in der Kälte. Doch gestattet die Tendenz mancher Amine zur Bildung von Benzoylderivaten in einigen Fällen zu erwärmen, ohne daß größere Mengen Benzoylchlorid durch das Alkali der Reaktion entzogen werden. (Man vergleiche unten beim Phenylsulfosäurechlorid S. 1280.)

**Benzoylierung von Piperidin zu Benzoylpiperidin nach Schotten-Baumann**[5]. Zu einem Gemisch äquimolekularer Mengen Piperidin und Natronlauge läßt man ein Äquivalent Benzoylchlorid zutropfen. Der ätherische Extrakt des Reaktionsprodukts wird sukzessive mit Lauge und verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, um Benzoësäure und Piperidin zu entfernen, dann der Äther verdampft. Es hinterbleibt ein dückflüssiges Öl, das leicht in Prismen kristallisiert und aus Benzoylpiperidin $C_5H_{10}:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ besteht.

**3.** Ist das zu benzoylierende Amin oder das erwartete Benzoylderivat gegen Alkali sehr empfindlich, so empfiehlt es sich, die alkalische Reaktionsflüssigkeit möglichst zu verdünnen oder statt des freien Alkalis Soda-[6], Alkalibikarbonat- oder Alkaliacetat[7]-Lösung anzuwenden.

**4.** Claisen[8] benzoyliert Amine, indem er ihre ätherische Lösung mit sehr fein gepulvertem Kaliumkarbonat auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und allmählich Benzoylchlorid zutropfen läßt.

**Darstellung von Benzanilid aus Anilin und Benzoylchlorid.** 18 g Anilin werden im zehnfachen Gewicht trockenen Äthers gelöst und mit 42 g Kaliumkarbonat (sehr fein gepulvert) auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt unter allmählichem Zutropfenlassen von 28 g Benzoylchlorid. Nach mehrstündigem Erwärmen wird der Äther abdestilliert, Wasser zum Rückstand gefügt und die ungelöst bleibende Kristallmasse abgesaugt. Sie hat den Schmelzpunkt des Benzanilids, 163°. Ausbeute 24 g.

Auch andere Säurereste, z. B. die Karbäthoxylgruppe, lassen sich auf diese Weise einführen[9]. (Vgl. S. 1275.)

**5.** Ebenso energisch wie die Benzoylierung bei Gegenwart von Alkali in der Kälte, häufig sogar noch energischer, verläuft nach Freundler[10] *die*

---

[1]) Lossen, A. 161, 348 (1872); 175, 274, 319 (1875); 205, 282 (1880); 217, 16 (1883); 265, 148 Anm. (1891).

[2]) Schotten, B. 17, 2545 (1884); 23, 3430 (1890). — Baum, Z. physiol. Chem. 9, 465 (1885). Übertragung der Methode auf Aminosäuren.)

[3]) Baumann, B. 19, 3218 (1886). — v. Udranszky und Baumann, B. 21, 2744 (1888). — Zd. Skraup, M. 10, 389, 721 (1889). — Hinsberg und v. Udranszky, A. 254, 252 (1889).

[4]) Man vergleiche z. B. Mohr und Geis, B. 41, 798 (1908).

[5]) Vgl. C. Schotten, B. 17, 2545 (1884); B. 21, 2238 (1888).

[6]) Lossen, A. 265, 148 (1891).

[7]) E. Bamberger, Privatmitteilung: Vgl. Meyer-Jacobsons Lehrbuch 2. Bd. S. 546. — S. a. E. Fischer, B. 32, 2454 (1899).

[8]) L. Claisen, B. 27, 3182 (1896). — Vgl. a. L. Claisen, A. 291, 58 (1896).

[9]) L. Claisen, B. 27, 3182 (1896).

[10]) P. Freundler, Bl. [3] 31, 616; C. 1904, II, 97; Bl. [3] 31, 621; C. 1904, II, 97,

*Benzoylierung in Pyridin in der Hitze.* Sogar verschiedene Säureamide können so benzoyliert werden. So liefert Benzamid mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung in fast quantitativer Ausbeute Dibenzamid, und auch Sukzinimid läßt sich in Pyridinlösung benzoylieren, nicht aber Acetamid [1]).

**6.** Statt in Pyridin kann man unter Umständen in absolutem Alkohol gelöstes Amin unter Zusatz der berechneten Menge Natriumäthylat mit Benzoylchlorid benzoylieren [2]). Diese Methode ist z. B. für die Darstellung des nicht immer leicht kristallisiert zu erhaltenden Benzoylpiperidins zu empfehlen [3]).

**7.** Wie Acetyl, so vermag man nach Franzen [4]) auch Benzoyl in Amine einzuführen, indem man ihre Chlorhydrate in Benzol suspendiert und mit Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung kocht.

**Benzoylierung von Anilinchlorhydrat mit Benzoylchlorid in benzolischer Suspension.** 9 g Anilinchlorhydrat, 9 g Benzoylchlorid und 50 ccm Benzol werden 8 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit ist die Salzsäureentwicklung beendet; nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen, an der Luft getrocknet, mit Wasser zur Entfernung von unverändertem Anilinchlorhydrat behandelt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute weiße Blättchen vom Schmelzpunkte des Benzoylanilids, 162°.

**8.** Seltener als das flüssige Benzoylchlorid wird das *feste Benzoësäureanhydrid* zur Benzoylierung verwandt und dann, falls die Base das Anhydrid nicht selbst zu lösen vermag, in einem passenden Lösungsmittel, Eisessig, Benzol usw., gelöst. Das Auftreten von Chlorwasserstoff wird durch Verwendung des Anhydrids vermieden.

Geht man direkt von den Chlorhydraten der Amine aus, so kann man sie mit Natriumacetat verreiben und das Gemisch mit Eisessig und Benzoësäureanhydrid (auch anderen Anhydriden, z. B. Butter- oder Valeriansäureanhydrid) auf dem Wasserbade erwärmen [5]).

**Benzoylierung von p-Amidonaphtolchlorhydrat.** 30 g des Chlorhydrats und 15 g Natriumacetat übergießt man mit einer Lösung von 30 g Benzoësäureanhydrid in 100 g Eisessig und erwärmt auf dem Wasserbade. Man erhält in guter Ausbeute Benzoylamidonaphtol vom Schmelzpunkt 228—229°.

**9.** Nach Heller [6]) soll eine *Benzoylierung nur schwach basischer Substanzen durch Erhitzen derselben mit Benzoësäure und Natriumbenzoat in Benzollösung* erfolgen.

**10.** Auch *Benzoësäureäthylester* ist in einigen Fällen zur Benzoylierung angewandt worden, so in der Fluorindinreihe [7]) und nach W. Traube beim Guanidin [8]).

**11.** Über Benzoylierung von Aminosäuren mit Benzoylchlorid und Natriumbikarbonat vergleiche man die Literatur [9]).

---

98. — Man vgl. a. A. Deninger, B. 28, 1322 (1895) sowie G. Heller, B. 37, 3115 (1904); 40, 117 (1907).

[1]) A. W. Titherley, P. Ch. S. 20, 187 (1904); Soc. 85, 1673 (1904); C. 1905, I, 512.

[2]) E. Bamberger und S. Williamson, B. 27, 1469 (1894). — R. Willstätter und J. Parnas, B. 40, 3978 (1907).

[3]) E. Bamberger und S. Williamson, B. 27, 1469 (1894).

[4]) Hartwig Franzen, B. 42, 2465 (1909).

[5]) Siehe z. B. O. N. Witt und J. Dedichen, B. 29, 2954 (1896). — Scheiber und Brandt, J. pr. [2] 78, 93 (1908). [6]) G. Heller, B. 37, 3113 (1904).

[7]) F. Kehrmann und H. Bürgin, B. 29, 1246 (1896).

[8]) W. Traube, B. 43, 3589 (1910). [9]) Vgl. z. B. E. Fischer, B. 32, 2454 (1899).

### 7. Acylierung mit Arylsulfosäurechloriden.

1. *Mit Benzolsulfosäurechlorid,* $C_6H_5SO_2Cl$, *wird gewöhnlich bei Gegenwart von Alkali azyliert*[1]. Primäre Alkyl- und Arylamine bilden meistens kristallisierende Alkylamide der Benzolsulfosäure, denen, da sie am Stickstoff ein „saures" Wasserstoffatom tragen, Alkalilöslichkeit zukommt. Sekundäre Amine bilden alkaliunlösliche Dialkylamide, tertiäre bleiben unverändert. Darauf gründet sich ein Trennungsverfahren (s. unten).

Nach Hinsberg ist die Tendenz des Benzolsulfochlorids, mit Aminen Acylderivate zu bilden, so groß, daß die Acylierung sogar bei Gegenwart siedender Kalilauge eintritt[2].

2. *Toluol-*[3] *und Nitro-toluol-sulfosäurechlorid*[4]. ($NO_2 : CH_3 : SO_2Cl = 4:1:2$) sind gelegentlich an Stelle des Benzolsulfosäurechlorids zur Verwendung gekommen *zur Kennzeichnung* vor allem *der Aminosäuren.* Wichtiger für diesen Zweck ist aber nach E. Fischer[5])

3. das *β-Naphtalinsulfosäurechlorid.* $C_{10}H_7SO_2Cl$, da sich seine Derivate in Wasser sehr schwer lösen und aus sehr verdünnten und unreinen Lösungen isolieren lassen. Hierüber vergleiche man den Abschnitt „Aminosäuren" S. 912. 913. Auch noch bei den Oxyaminosäuren, z. B. Serin und Oxyprolin, und bei manchen Polypeptiden erhält man gute Resultate[6].

4. Über die *Verwendung von β-Anthrachinonsulfosäurechlorid* vergleiche man Hinsberg[7].

### 8. Acylierung mit Dikarbonsäureanhydriden.

*Anilin, mit Phtalsäureanhydrid in Toluollösung gekocht, gibt Phtalanilsäure*[8], $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Ähnlich können andere Amine in substituierte Phtalaminsäuren umgewandelt werden, die oft sehr gut zur Charakterisierung geeignet sind. Diese Phtalaminsäuren dienen in einigen Fällen auch zur Darstellung von Phtalimidverbindungen (siehe S. 1206 bei der Gabrielschen Methode zur Darstellung von Aminverbindungen).

Wie das Phtalsäureanhydrid, ist gelegentlich auch das *Kampfersäureanhydrid* zur Charakterisierung oder Isolierung der Amine geeignet.

Ebenso lassen sich Aminosäuren durch Schütteln der wäßrigen Lösung ihrer Alkalisalze mit solchen Dikarbonsäureanhydriden acylieren[9].

### 9. Acylierung mit Isozyanaten.

1. *Durch Addition an Phenylisozyanat erhält man aus den Aminen zur Charakterisierung und Abscheidung oftmals gut geeignete Harnstoffe:*

$$\underset{\text{Phenylisozyanat}}{C_6H_5 \cdot N:CO} + RNH_2 = \underset{\text{symm. Phenyl-alkyl-harnstoff}}{C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot R}$$

---

[1] O. Hinsberg, B. 23, 2963 (1890); 33, 2380, 3526 (1900). — O. Hinsberg und J. Keßler, B. 38, 906 (1905).

[2] O. Hinsberg, B. 23, 2962 (1890).

[3] G. Hedin, B. 23, 3198 (1890). — Solonina, Ж. 29, 405 (1897). — Findeisen, J. pr. [2] 65, 529 (1902).

[4] M. Siegfried, Z. physiol. 43, 69 (1904); B. 38, 3054 (1905); 39, 540 (1906). — Vgl. E. Fischer, B. 39, 540 (1906). — A. Ellinger und G. Flamand, Z. physiol. 55, 22 (1908).

[5] E. Fischer, B. 39, 539 (1906).

[6] Vgl. E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3779 (1902).

[7] O. Hinsberg, B. 33, 3527 (1900).

[8] R. Meyer und W. Sundmacher, B. 32, 2123 (1899). — Vgl. a. A. Kaufmann. B. 42, 3480 (1909).

[9] Vgl. J. Houben, B. 42, 3191 (1909).

Mit Aminosäuren bilden sich Ureïdosäuren[1]. Man vergleiche das Kapitel „Aminosäuren“ S. 913.

**Überführung von Anilin in Diphenylharnstoff mittels Phenylisozyanats**[2])

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Phenylisozyanat}}{C_6H_5 \cdot N : CO} = \underset{\text{Diphenylharnstoff}}{C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5}$$

Anilin wird in der gleichen Menge absoluten Äthers gelöst und mit der berechneten Menge Phenylisozyanat, welches ebenfalls in absolutem Äther gelöst ist, versetzt. Die Reaktion vollzieht sich sehr rasch. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt der Diphenylharnstoff in fast quantitativer Ausbeute zurück.

**2.** In analoger Weise verwendet man das *Naphtylisozyanat*[3]), das infolge seines hohen Siedepunktes keine giftigen und aggressiven Dämpfe entwickelt und gegen Wasser weit beständiger ist als das Phenylisozyanat. Letzteres kann aber durch Addition von Wasser und Abspaltung von Kohlendioxyd in Anilin übergehen, das mit überschüssigem Phenylisozyanat dann Diphenylharnstoff bildet. Dadurch wird die schnelle und sichere Erkennung der Amine oftmals beeinträchtigt.

**3.** Das *Karboxäthylisozyanat* gestattet die Überführung von Aminen in Derivate der Allophansäureester[4]):

$$R \cdot NH_2 + \underset{\text{Karboxäthylisozyanat}}{OC : N \cdot COOC_2H_5} = R \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5.$$

Sie ist der Einwirkung des Phenylisozyanates analog[5]).

### 10. Umlagerung von O-Acyl- in N-Acylverbindungen.

**1.** Untersuchungen von Böttger[6]), Einhorn[7]) und Auwers[8]) haben ergeben, daß die O-Ester von ortho-Amidophenolen und ortho-Oxybenzylaminen im allgemeinen nicht existenzfähig sind und sich sofort nach ihrer Entstehung in die isomeren N-Ester umlagern, indem das Acyl vom Sauerstoff an den Stickstoff wandert:

$$\underset{\text{o-Amidophenylbenzoat}}{C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{O \cdot COC_6H_5}} \longrightarrow \underset{\text{N-Benzoyl-o-amidophenol}}{C_6H_4\langle{}^{NH \cdot CO \cdot C_6H_5}_{OH}}; \quad \underset{\text{O-Acetyl-o-oxybenzylamin}}{C_6H_4\langle{}^{CH_2NH_2}_{O \cdot COCH_3}} \longrightarrow \underset{\text{N-Acetyl-o-oxybenzylamin}}{C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot NH \cdot COCH_3}_{OH}}$$

Dementsprechend treten auch bei der Reduktion von ortho-Nitro-phenylestern N-Acylverbindungen (daneben Anhydroverbindungen) auf.

---

[1]) Siehe z. B. C. Paal, B. 27, 974 (1894). — C. Paal und F. Ganser, B. 28, 3227 (1895). — E. Fischer, B. 33, 2381, 2386 (1900). — E. Fischer und H. Leuchs, B. 35, 3787 (1902) usw. usw.

[2]) Vgl. A. W. Hofmann, A. 70, 138 (1849); 74, 15 (1850).

[3]) C. Neuberg und O. Manasse, B. 38, 2359 (1905).

[4]) O. Diels und B. Wolff, B. 39, 686 (1906); O. Diels und Jacoby, B. 41, 2392 (1908). — S. a. E. Fischer, A. 340, 123 (1905).

[5]) Über das Verhalten der Gruppe $N \cdot C \cdot N$ gegen Acylierungsmittel vergleiche man G. Heller, B. 37, 3112 (1904); C. 1994, II, 1315. — S. a. Bamberger u. Berlé, A. 273, 343, C. 1893, I, 777. — St. v. Niementowski, B. 32, 1460; C. 1899, II, 103. — O. Fischer, B. 34, 932; C. 1901, I, 1105. — Zwingenberger u. Walther, J. pr. [2] 57, 220; C. 1898, I, 1296 (Acylierung der Gruppe $NH \cdot CH : N$ in zyklischen Verbindungen). — A. Eibner, A. 302, 351; C. 1898, II, 1098. — C. A. Bischoff, B. 31, 3245; C. 1899, I, 427. — Vgl. Heller und Fiesselmann, A. 324, 125 (1902) (Acylierung der Verbindungen vom Typus $NH \cdot CH_2 \cdot NH$).

[6]) W. Böttger, B. 16, 629 (1883).

[7]) A. Einhorn und B. Pfyl, A. 311, 34 (1900).

[8]) K. Auwers, B. 33, 1993 (1900); A. 332, 159 (1904); B. 37, 2249 (1904).

2. Ganz analog gehen ortho-Amidophenyl-alkylkarbonate in Oxyphenylurethane[1]),

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ O\cdot COOC_2H_5\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\cdot COOC_2H_5\\ OH\end{matrix}\right.$$

o-Amidophenyl-äthylkarbonat o-Oxyphenylurethan

O-Acyl-salizylsäureamide in N-Acyl-salizylsäureamide über[2]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONH_2\\ O\cdot CO\cdot R\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot COR\\ OH\end{matrix}\right.$$

3. Im Gegensatz dazu erwiesen sich die O-Ester aliphatischer Amidoalkohole, wie z. B. das O-Benzoat des β-Oxyäthylanilins, $C_6H_5CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, als beständig[3]).

### 11. Umlagerung von N-Acyl- in O-Acylverbindungen.

Schüttelt man die trockene ätherische Lösung von Chinon-benzoyl-phenylhydrazon mit pulverigem Ätzkali, so wandert die Benzoylgruppe vom Stickstoff an den Sauerstoff[4]):

$$C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)-N:C_6H_4:O \longrightarrow C_6H_5\cdot N=N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$$

Chinon-benzoyl-phenyl-hydrazon Benzoyl-oxyazobenzol

Das Chinon-acetyl-phenylhydrazon lagert sich in gleicher Weise erst beim Digerieren der siedenden ätherischen Lösung mit Ätzkali um. Ähnlich wandert die Karbäthoxylgruppe[5]).

Eine Reihe von Umlagerungen von Chinon-phenylhydrazonen in Oxyazoverbindungen sind von K. Auwers studiert worden[6]).

## III. Halogenyl-Aminoverbindungen.

Haftet in den halogenierten Abkömmlingen der Amine das Halogen am Stickstoff, so lassen sie sich nach Seliwanow[7]) als Derivate der unterchlorigen, -bromigen oder -jodigen Säure betrachten und durch die Bezeichnung Chloryl-, Bromyl- und Jodylverbindungen von den am Kohlenstoff halogenierten unterscheiden. Diese Nomenklatur ist im folgenden durchgeführt.

Primäre Amine und Amide geben Mono- und Di-, sekundäre nur Monohalogenylderivate. Man kann folgende Typen unterscheiden

I. $R\cdot NH\cdot Cl$ II. $\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!>\!N\cdot Cl$ III. $R\langle\rangle N\cdot Cl$ IV. $R\cdot NCl_2$

und weiterhin, ob R ein Alkyl oder ein Acyl, bez. bei Typus III ein Alkylen oder der Rest einer zweibasischen Säure ist, wie etwa beim Chlorylsukzinimid.

---

[1]) J. H. Ransom, B. 33, 199 (1900). — J. Stieglitz und H. T. Upson, Am. 31, 458 (1904); C. 1904, II, 94. — H. T. Upson, Am. 32, 13 (1904); C. 1904, II, 695. — Vgl. Ransom, Am. 23, 1 (1896) und B. 31, 1055 (1898). — K. Auwers, A. 332, 159 (1904).

[2]) J. Mc Connen und A. W. Titherley, Soc. 89, 1318 (1906); C. 1906, II, 1415. — K. Auwers, B. 38, 3256 (1905); B. 40, 3506 (1907). — Vgl. A. W. Titerley und Hicks, Soc. 87, 1207 (1905). [3]) K. Auwers, A. 332, 159 (1904); B. 37, 2249 (1904).

[4]) R. Willstätter und H. Veraguth, B. 40, 1432 (1907).

[5]) R. Willstätter und H. Veraguth, B. 40, 1432 (1907).

[6]) K. Auwers, B. 40, 2154 (1907). — Vgl. K. Auwers, A. 332, 159 (1904).

[7]) Th. Seliwanow, B. 25, 3618 (1892).

Die Chloryl- und Bromylverbindungen bilden eine große Klasse von heute noch zu wenig gewürdigter Wichtigkeit; die Jodylverbindungen sind seltener und von geringerer Bedeutung.

Acylierte Chloryl- und Bromylverbindungen der Formel $R \cdot CONH \cdot Hal$ spielen beim Hofmannschen Abbau der Säureamide eine wichtige Rolle und sind deshalb von besonderer Bedeutung. Chlorylverbindungen der allgemeinen Formel $R_2C = N \cdot Cl$ werden bei der Beckmannschen Umlagerung (S. 1261) der Ketoxime mittels Salzsäure oder Säurechloriden als Zwischenprodukte angenommen und sind in der Tat einer Umlagerung und Umwandlung in die entsprechenden Endprodukte fähig.

### 1. Darstellungsmethoden.

**1.** *Das Verfahren,* nach dem zuerst — und zwar bereits von Würtz, dem Entdecker der Alkylamine — Chlorylverbindungen erhalten wurden, *besteht in der Einleitung von Chlor in die wäßrigen Aminlösungen.* So wurde aus Äthylamin das Dichloryl-äthylamin $C_2H_5NCl_2$ [1]), ebenso aus Äthylacetamid später das Chloryl-äthylacetamid $CH_3CON(Cl)C_2H_5$ gewonnen [2]). Da die Amine durch Chlorylierung ihren basischen Charakter einbüßen, lassen sie sich oft durch Einleiten von Chlor in die wäßrigen Lösungen ihrer Chlorhydrate abscheiden, ein Vorgang, der sich auch so auffassen läßt, daß zwei Wasserstoffatome des Alkylaminchlorhydrats durch das Chlor wegoxydiert werden:

$$R \cdot NH_2 \cdot HCl - H_2 = R \cdot NH \cdot Cl \longrightarrow R \cdot NCl_2$$

Auch Aminosäuren können häufig durch Einleiten eines Chlorstroms aus ihren wäßrigen Lösungen abgeschieden werden, indem Dichlorylverbindungen gebildet werden. Dabei ist für gehörige Verdünnung und gute Abkühlung Sorge zu tragen.

In ähnlicher Weise lassen sich die freilich weit empfindlicheren Bromylverbindungen der Alkyl- und Acylamine gewinnen, so z. B. aus Brom und gepulvertem Benzamid in kaltem Wasser das Bromylbenzamid [3]):

$$\underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5CONH_2} + Br_2 = \underset{\text{Bromyl-benzamid}}{C_6H_5CONHBr} + BrH$$

Über **Herstellung von Chloryloxamiden** aus Chlor und Oxamiden vergleiche man die Originalliteratur [4]).

Durch direkte Einwirkung von Chlor auf alkoholische Zyankaliumlösung läßt sich nach Sandmeyer [5]) auch der *Chlorylimino-kohlensäurediäthylester* (analog der Dimethylester) gewinnen. Dabei bildet sich indessen zunächst Äthylhypochlorit, worauf folgende Umsetzungen eintreten:

$$\text{I. } \underset{\text{Äthylhypochlorit}}{C_2H_5OCl} + KCN = \underset{\text{Zyanätholin}}{C_2H_5OCN} + KCl$$

$$\text{II. } C_2H_5OCN + C_2H_5OH = \underset{\text{Imino-kohlensäure-diäthylester}}{(C_2H_5O)_2C:NH}$$

$$\text{III. } (C_2H_5O)_2C:NH + C_2H_5OCl = \underset{\text{Chloryl-imino-kohlensäureester}}{(C_2H_5O)_2C:N \cdot Cl} + C_2H_5 = OH$$

---

[1]) A. Würtz, A. 76, 327 (1850). — Vgl. Wilm, B. 3, 427 (1870).

[2]) T. H. Norton und J. Tscherniak, Bl. 30, 106 (1878).

[3]) Linebarger, Am. 16, 216 (1894). Über die Darstellung von *Jodyldimethylamin* $(CH_3)_2N \cdot J$ aus Dimethylamin und Jod-Jodkalilösung vergleiche man Raschig, A. 230, 223 (1885), über Jodylformanilid Comstock und Kleeberg, Am. 12, 500 (1890).

[4]) F. D. Chattaway und W. H. Lewis, Soc. 87, 951; C. 1905, II, 495.

[5]) T. Sandmeyer, B. 19, 862 (1886).

**Darstellung von Chlorylimino-kohlensäure-diäthylester, $Cl \cdot N{:}C(OC_2H_5)_2$.** 80 g Ätznatron und 80 g 96—98prozentiges Zyankalium werden mit 200 g Alkohol vermischt und unter Kühlung Chlor eingeleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich an der Oberfläche eine farblose, stark alkalische Ölschicht ab, die anfänglich aus einem Gemisch von Alkohol und Iminokohlensäureester besteht und deshalb mit Wasser sich leicht mischt. Das Einleiten des Chlors wird unter häufigem Umrühren der Lösung so lange fortgesetzt, bis rotes Lackmuspapier eben nicht mehr gebläut wird. Länger darf die Chlorierung nicht dauern, weil sonst unter Zersetzung und Gelbfärbung des gebildeten Esters der Geruch nach Chlorstickstoff auftritt, aber auch kürzer darf sie nicht sein, weil sonst die Ausbeute sehr gering wird. Je nach Maß der Kühlung scheidet sich an der Oberfläche ein Kristallbrei oder eine Ölschicht ab, die nun aber auf Zusatz von kaltem Wasser, statt sich, wie anfänglich, zu lösen, sofort kristallisiert. Durch Umkristallisieren der mit Wasser gewaschenen und abgepreßten Kristalle aus Äther, wobei die ätherische Lösung mit Kali getrocknet wird, erhält man 45—50 g des chemisch reinen Körpers. Er hat den Schmelzpunkt 39°, löst sich leicht in Alkohol und Äther, dagegen nicht in Wasser.

2. Als eine Abart der vorigen Methode kann *das Verfahren* angesehen werden, das *Halogene auf Alkali- oder Silbersalze von Imiden ein- oder zweibasischer Säuren einwirken läßt.* So hat Bunge[1]) bereits 1870 *Jodylsukzinimid* durch Umsetzung von Silbersukzinimid mit einer Lösung von Jod in trockenem Aceton dargestellt:

$$\underset{\text{Sukzinimidsilber}}{\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot Ag} + J_2 = \underset{\text{Jodylsukzinimid}}{\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot J} + AgJ$$

Bredt und Hof[2]) gewannen aus Phtalimidnatriumlösung mit Chlor und Brom *Chloryl-* und *Bromyl-phtalimid.*

**Darstellung von Chlorylphtalimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\cdot Cl$.** In einen mit Rührwerk versehenen Rundkolben, welcher mit 500 ccm Wasser von 8° beschickt ist und zur Erhaltung dieser Temperatur mit Eis gekühlt wird, leitet man einen Chlorstrom. Gleichzeitig läßt man aus einem Tropftrichter langsam eine kalt gehaltene Lösung von 20 g Phtalimid in 250 ccm Wasser, in welchem 6,4 g festes Natronhydrat gelöst sind, hinzulaufen, wobei man dafür Sorge tragen muß, daß stets Chlor im Überschuß vorhanden ist. Nach Zugabe der gesamten Phtalimidnatriummenge wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Aus Benzol kristallisiert er in farblosen Nadeln, die bei 170° weich werden und bei 183—185° schmelzen.

**Darstellung von Bromylphtalimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\cdot Br$.** 20 g Phtalimid werden mit 6,4 g festem Natron in 250 ccm Wasser, welches auf ca. 0° abgekühlt ist, in Lösung gebracht und in diese Lösung ein eiskalt gehaltenes Gemisch von 21,7 g Brom mit 500 ccm Wasser unter gutem Umrühren einlaufen gelassen. Das sich sofort als weißer dicker Niederschlag abscheidende Bromylphtalimid wird scharf abgesaugt, mit Eiswasser gut ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Es kristallisiert aus Benzol in schönen Nadeln, welche über 180° weich werden und bei 206—207° völlig schmelzen.

Hierher gehört auch die wichtige, weil wahrscheinlich verallgemeinerungsfähige Methode Seliwanows: *Umsetzung von Quecksilber-acetamid mit Brom*[3]) zu Bromyl- *oder mit Jod*[4]) in Essigäther zu Jodyl-acetamid[5]):

$$\underset{\text{Quecksilber-acetamid}}{(CH_3CONH)_2Hg} + 2\,J_2 = \underset{\text{Jodyl-acetamid}}{2\,CH_3CONH\cdot J} + HgJ_2.$$

---

[1]) N. Bunge, A. Sppl. 7, 119 (1870).

[2]) J. Bredt und H. Hof, B. 33, 24 und 23 (1900). — D.R.P. 102068 der Elberfelder Farbenfabriken. — Bezüglich des ähnlich darzustellenden *Chloryl-kampfersäureimids* vergleiche man J. Bredt und J. Pfeil, A. 314, 392, Anmerkung (1900), sowie W. C. Evans, Soc. 97, 2237 (1910); C. 1911, I, 222. (Bromyl- und Jodyl-δ-Kampfersäureimid.)

[3]) Th. Seliwanow, B 26, 423 (1893). [4]) Th. Seliwanow, B. 26, 985 (1893).

[5]) Anwendung der Methode zur Bromylierung von Chloracetamid: Franzesconi und Plato, C. 1903, II, 24.

**Darstellung von Bromylacetamid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot Br$, aus Quecksilberacetamid $(CH_3 \cdot CONH)_2Hg$ oder aus Acetamid, Brom und Quecksilberoxyd[1].** Man stellt gepulvertes Quecksilberacetamid neben die berechnete Menge Brom (2 Mol.), bedeckt das Ganze mit einer Glasglocke und läßt bis zur Vollendung der Reaktion stehen. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgezogen, die wässerige Lösung verdampft. Das Eindampfen darf bei keiner höheren Temperatur als 60° vorgenommen werden.

Oder man mischt Acetamid mit Brom und gibt Quecksilberoxyd hinzu, das mit Wasser zu einem Brei angerührt ist. Ist alles Brom verschwunden, verfährt man wie oben.

**3.** Besonders häufig zur Darstellung von Chlorylverbindungen ist der *Chlorkalk* verwendet worden, zunächst *bei Gegenwart von Säure.* So gewannen Schmitt und Bennewitz aus p-Amidophenol, Chlorkalk und Säure Chloryl-chinonimid[2],

$$\underset{\text{p-Amidophenol}}{H_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH} \longrightarrow \underset{\text{Chloryl-chinonimid}}{Cl \cdot N : C_6H_4 : O}$$

analog Schmitt und Andresen[3]) Chloryl-trichlorchinonimid aus Trichloramidophenol, Krause[4]) aus p-Phenylendiaminchlorhydrat- und Chlorkalklösung das Dichlorylchinon-diimid:

$$\underset{\text{p-Phenylendiamin}}{H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Dichloryl-chinon-diimid}}{Cl \cdot N : C_6H_4 : NCl}$$

Bei diesen Reaktionen findet aber nicht nur eine Chlorierung, sondern zugleich eine Oxydation statt, so daß von einer einfachen Chlorylierung nicht mehr gesprochen werden kann. Anders bei dem Verfahren von Bender[5]), der *mit Chlorkalk und verdünnter Essigsäure* Acetanilid, Sukzinimid und Benzamid in ihre Chlorylverbindungen überführte:

$$\underset{\text{Chloryl-acetanilid}}{C_6H_5N(Cl)COCH_3} \qquad \underset{\text{Chloryl-sukzinimid}}{\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \!\!> N \cdot Cl} \qquad \underset{\text{Chloryl-benzamid}}{C_6H_5 \cdot CONH \cdot Cl}$$

Die Ausbeute ist oft ganz bedeutend von der Konzentration und von der Temperatur abhängig[6]).

Nach dem gleichen Verfahren erhielt Bamberger[7]) aus Phenylnitramin das Chloryl-phenylnitramin, das sich allerdings sogar im Dunkeln innerhalb 24 Stunden in p-Chlorphenyl-nitramin umlagert, Chattaway[8]) aus Dibenzamid Chloryl-dibenzamid.

Mittels Chlorkalks und 50 %iger Essigsäure bez. unterbromiger Säure sind auch das Tetrachloryl- und Tetrabromyl-äthylendiamin, das Diacetyl-dichloräthylendiamin und andere ähnliche Verbindungen dargestellt worden[9]).

**4.** Ein etwas anderes Verfahren, das z. B. zur Darstellung von Dichloryl-

---

[1]) Th. Seliwanow, B. 26, 423 (1893).
[2]) R. Schmitt und P. G. Bennewitz, J. pr. [2] 8, 1 (1874).
[3]) R. Schmitt und M. Andresen, J. pr. [2] 23, 438 (1881) und 24, 429 (1881).
[4]) Krause, B. 12, 47 (1879).
[5]) G. Bender, B. 19, 2272 (1886).
[6]) Vgl. Th. Seliwanow, B. 25, 3617 (1892). — Hier Bemerkungen zur Benderschen Chlorkalkmethode und genauere Angaben über die Darstellung des Chlorylsukzinimids usw.
[7]) E. Bamberger, B. 27, 376 (1894).
[8]) F. D. Chattaway, P. Ch. S. 18, 165; C. 1902, II, 359; P. Ch. S. 20, 22; C. 1904, I, 803.
[9]) F. D. Chattaway, P. Ch. S. 21, 61; C. 1905, I, 922; Soc. 87, 381; C. 1905, I, 1587. — Über die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Piperazin vergleiche man F. D. Chattaway und W. H. Lewis, Soc. 87, 951; C. 1905, II, 495. — A. Schmidt und G. Wichmann, B. 24, 3237 (1891).

methylamin[1]) und -äthylamin[2]) dient, besteht darin, daß man *die Chlorhydrate der Amine mit Chlorkalk destilliert.*

**Darstellung von Dichloryl-äthylamin, $C_2H_5 \cdot NCl_2$.** 100 g Äthylaminchlorhydrat werden in Portionen von je 25 g mit 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt ist, in einem Kolben von 2—3 l Inhalt vermischt, wobei bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet. Der Kolben wird mit einem Liebigschen Kühler verbunden und so lange destilliert, als noch Öltropfen übergehen. (Enthält das Äthylaminchlorhydrat viel Salmiak, so muß der Kolben wegen des starken Schäumens kräftig geschüttelt werden, um ein Übersteigen der Masse zu verhindern.) Das Produkt der vier ersten Destillationen wird von neuem mit 250 g Chlorkalk destilliert. Das Destillat, dessen Menge der des angewandten Äthylaminsalzes ziemlich gleich ist, wird mit Wasser gewaschen und mit einem gleichen Volumen 50prozentiger Schwefelsäure einige Zeit geschüttelt. Die klare Ölschicht wird von der trüb gewordenen Schwefelsäure abgehoben, mit sehr verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und fraktioniert. Durch wiederholte Destillation erhält man es in sehr bedeutender Menge analysenrein vom Siedepunkt 88—89°.

Eine Reihe von Chlorylverbindungen hat Berg[3]) aus Alkyl- oder Aryl-amin-chlorhydraten und Natriumhypochlorit dargestellt, so z. B. *Chloryl- und Dichloryl-propylamin,* $C_3H_7 \cdot NHCl$ und $C_3H_7NCl_2$, *Chloryl-dipropylamin* $(C_3H_7)_2N \cdot Cl$, *Chloryl-di-iso-butylamin und -amylamin* $(C_4H_9)_2NCl$ und $(C_5H_{11})_2N \cdot Cl$ sowie *Chloryl- und Dichloryl-benzylamin,* $C_7H_7NHCl$ und $C_7H_7NCl_2$.

**5.** Um beim Ansäuern der Chlorkalklösung, wie es bei dem unter **3.** beschriebenen Verfahren üblich ist, eine Entwicklung von Chlor zu vermeiden und nur eine Lösung von unterchloriger Säure zu erhalten, ist später eine von A. v. Baeyer[4]) herrührende Methode — *Einwirkung von Chlorkalklösung auf Amine bei Gegenwart von Borsäure* — mit gutem Erfolge zur Chlorylierung verwandt worden. So gewannen Einhorn und Lauch[5]) aus borsaurem Chinolin *Chloryl-pseudokarbostyril,* allerdings, wie ersichtlich, unter gleichzeitiger Oxydation des Chinolins,

N — Chinolin ⟶ CO, N, Cl — Chloryl-pseudokarbostyril

und Slosson[6]) konnte bei Anwendung von Borsäure eine wäßrige Acetanilidlösung mit wäßriger Hypobromitlösung in sehr guter Ausbeute in *Bromylacetanilid* überführen. Essigsäure ist hier nicht anwendbar, da sie zur Umlagerung des Broms in den Kern führt, wohl aber Kohlensäure. Aus Formanilid, Kaliumhypobromit und Borsäure gewann er Bromylformanilid.

Über Darstellung von Chloryl-diphenylharnstoff und ähnlicher Verbindungen mittels unterchloriger Säure vergleiche man Chattaway und Mitarbeiter[7]), über Imidhalogene des Tryptophans Neuberg[8]).

---

[1]) Köhler, B. 12, 770 (1879). — E. Bamberger und E. Renauld, B. 28, 1683 (1895). Hier Vorschrift.

[2]) J. Tscherniak, B 9, 143 (1876). — Vgl. A. Würtz, A. 76, 327 (1850). — Wilm, B. 3, 427 (1870). — Köhler, B. 12, 1870 (1879). — H. Palomaa, B. 32, 3343 (1899). — J. Tscherniak, B. 32, 3582 (1899).

[3]) A. Berg, C. r. 114, 483 und 1379 (1893); C. r. 116, 327 (1893); B. 26, R. 188 (1893).

[4]) Man vergleiche bei R. Lauch, B. 18, 2287 (1885).

[5]) A. Einhorn und R. Lauch, A. 243, 343 (1888). — Vgl. Erlenmeyer und Rosenhek, B. 18, 3295 (1885).

[6]) E. E. Slosson, B. 28, 3265 (1895). — Vgl. J. Stieglitz und E. E. Slosson, B. 34, 1613 (1901). — Armstrong, Soc. 77, 1047 (1900).

[7]) Chattaway und Orton, B. 34, 1073 (1901); C. 1901, I, 1151. — Chattaway und Wünsch, C. 1909, I, 1232. [8]) C. Neuberg, Bioch. Z. 2, 357 (1907).

6. Außerordentliche Bedeutung nicht nur in Hinsicht auf den Abbau der Säureamide (s. S. 1248), sondern auch für die Darstellung der Bromyl- und Chlorylverbindungen namentlich der acylierten Amine, hat das von A. W. Hofmann[1]) entdeckte Verfahren — *Einwirkung von Alkalihypohalogeniten* bez. Halogen und Alkali *auf Säureamide.* Nach dieser Methode können nicht nur Bromyl- und Chloryl-, sondern auch Dibromyl- und Dichlorylderivate gewonnen werden, wie z. B. das Dibromyl-acetamid[2]). Das Verfahren ist ziemlicher Variation fähig und wird am besten durch einige Arbeitsvorschriften erläutert.

**Darstellung von Bromylacetamid aus Acetamid[3]).** 10 g Acetamid werden in 27 g Brom (ein Mol.) gelöst und unter guter Kühlung durch Eiswasser und tüchtigem Umschütteln tropfenweise mit eiskalter Kalilauge (1 : 1) versetzt. Die zuerst sehr heftige Reaktion wird bald mäßiger. Man fährt mit dem Zusatz von Kalilauge fort, bis die rote Farbe in hellgelb umgeschlagen ist. Dazu ist etwas mehr als die für ein Mol. Kaliumhydroxyd berechnete Menge von 9,5 g nötig. Schon während des Zusatzes der Lauge findet reichliche Kristallisation statt. Durch mehrstündiges Stehenlassen wird dieselbe vervollständigt. Das Gemisch von Bromkalium und Bromylacetamid wird scharf abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Verdunsten im Vakuum noch weitere allerdings geringe Mengen gewinnen. Man extrahiert die Kristallmasse nunmehr mit Benzol in der Weise, daß man das warme Lösungsmittel aufgießt, kurz aufkocht, tüchtig durchschüttelt, vom Ungelösten durch ein Saugfilter abgießt und schnell abkühlt. Die Operation wird mit frischem Benzol wiederholt, bis der Rückstand pulverig geworden ist und die Filtrate nichts mehr abscheiden. Verbraucht werden 500—600 ccm Benzol. Das Bromylacetamid kristallisiert beim Erkalten aus. Ausbeute etwa 13 g gleich 55 % der Theorie. Ein beträchtlicher Teil bleibt im Benzol gelöst oder wird selbst bei schnellem Arbeiten zersetzt.

**Darstellung von Chlorylacetamid aus Acetamid[4]).** In eine Lösung von 5 g Acetamid in 4,8 g Kali und 5 g Wasser werden im Kältegemisch unter Umrühren 6 g Chlor eingeleitet. Alsdann läßt man etwa zehn Minuten bei 0° stehen, trocknet den ausgeschiedenen Kristallbrei auf Tonplatten und erhält durch Umkristallisieren aus warmem Benzol das Chlorylacetamid in Kristallen vom F.P. 110°.

**Darstellung von Chlorylbenzamid aus Benzamid[5]).** Zur Darstellung gebraucht man eine Natriumhypochloritlösung, die so hergestellt ist, daß man 100 g Ätznatron in 900 ccm Wasser löst und in die eisgekühlte Lösung eine Chlormenge leitet, die man durch Zutropfen von 330 ccm Salzsäure der Dichte 1,17 zu 55 g kristallisiertem Kaliumpermanganat erhält. (Wenn sich kein Chlor mehr entwickelt, erwärmt man im siedenden Wasserbade.)

20 g feinzerriebenes Benzamid werden im verschlossenen Rundkolben mit 212 bis 220 ccm Natriumhypochloritlösung obiger Bereitungsart und einigen Eisstückchen bis zur Entstehung einer (nicht ganz klaren) Lösung geschüttelt, was 10—15 Minuten erfordert. Man fügt ohne zu filtrieren 150—200 ccm eiskalte verdünnte (ca. 25prozentige) Schwefelsäure unter gleichzeitiger Eiskühlung hinzu und saugt den entstehenden graurosa bis gelbbraun gefärbten Niederschlag sofort scharf ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser, suspendiert ihn dann in 100 ccm eiskaltem Wasser durch kräftiges Schütteln so fein wie möglich und löst ihn durch Zugabe eiskalten zehnprozentigen Ammoniaks, einen größeren Überschuß möglichst vermeidend. Die Lösung wird schnell durch ein Faltenfilter filtriert und mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit nicht zuviel eiskaltem Wasser (welches merklich löst) gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 18,4 bis 19,5 g. (Eine weitere Menge kann durch Ausäthern der Mutterlauge gewonnen werden.) Die Substanz ist fast analysenrein und hält sich monatelang fast unverändert. Man kann sie

---

[1]) A. W. Hofmann, B. 15, 407, 752, 762 (1882); B. 17, 1406 (1884); B. 18, 2734 (1885).

[2]) A. W. Hofmann, B. 15, 413 (1882).

[3]) A. W. Hofmann, B. 15, 408 (1882). — Verbesserte Vorschrift: Behrendt und Schreiber, A. 318, 373 (1901); C. 1901, II, 1335.

[4]) A. Hantzsch und Dollfuß, B. 35, 252 (1902). — Vgl. A. W. Hofmann, B. 15, 410 (1882).

[5]) Die Vorschrift ist eine vom Autor erprobte Modifikation der Methode von C. Graebe und Rostovzeff, B. 35, 2750 (1902).

durch Kristallisation aus Benzol (Wasser bewirkt leicht Zersetzungen) noch weiter reinigen. F.P. 117°.

Vorschrift zur **Darstellung von Bromyl-phenylacetamid** siehe S. 1253 beim Hofmannschen Abbau der Säureamide.

Slosson[1]) erhält quantitativ analysenreines *Chlorylacetanilid*, indem er eine wäßrige Acetanilidlösung mit einem Überschuß von Natriumhypochloritlösung versetzt. (Die Hypochloritlösung wird durch Sättigen 10%iger Sodalösung mit Chlor und Verjagen des überschüssigen Halogens durch einen Luftstrom dargestellt.) Ebenso erhält man Chlorylformanilid. Zur Darstellung von Chlorylbenzanilid setzt Slosson eine gesättigte alkoholische Benzanilidlösung zu einem Überschusse obiger Natriumhypochloritlösung.

Auch das einfachste Amid, das Formamid, ergibt mit alkalischer Bromlauge wahrscheinlich eine Bromylverbindung, das *Bromylformamid*, HCONHBr, das aber von A. W. Hofmann nicht isoliert werden konnte[2]).

Über Methylen-chlorylamin, $CH_2:N\cdot Cl$, aus Chlorylamin $NH_2Cl$ und Formaldehyd vergleiche man die Originalarbeit[3]).

7. Statt Chlor und Alkali oder Alkalihypochlorit kann man *Chlorkalklösung* verwenden, wie man sie durch längeres Digerieren von Chlorkalk mit Wasser und nachfolgende Filtration erhält. *Der Zusatz von Säure*, wie Essig-, Bor- oder Kohlensäure, *wird unterlassen, oder es wird sogar direkt Alkali, Alkalikarbonat, -bikarbonat oder -acetat* zugesetzt und dadurch eine ziemlich vollständige Analogie mit dem A. W. Hofmannschen Verfahren (s. oben) hergestellt, nur eben statt mit Alkali- mit Erdalkali-hypochlorit gearbeitet. Dieses Verfahren ist in vielen Fällen dem Benderschen (s. oben Nr. 3) vorzuziehen. So läßt sich das Piperidin weit besser als mit saurer mit alkalischer Chlorkalklösung chlorylieren[4]), am besten in der Art, daß man wäßriges Piperidin in eine siedende alkalische Chlorkalklösung tropfen läßt und das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Chlorylpiperidin in einem vorgelegten Kühler verdichtet. In ähnlicher Weise erhält man aus Koniin Chlorylkoniin[5]).

Besonders Chattaway und seine Schüler haben entweder nur mit großem Überschuß von Chlorkalklösung oder unter Zusatz von Bikarbonatlösung eine große Zahl von Chlorylverbindungen dargestellt, so das *Chloryl-formanilid, -acetanilid*, -2-nitroacetanilid[6]) *-benzanilid*[7]), und viele andere Verbindungen dieser Art.

---

[1]) E. E. Slosson, B. **28**, 3265 (1895).

[2]) A. W. Hofmann, B. **15**, 753 (1882).

[3]) C. F. Cross, E. J. Bevan und W. Bacon, Soc. **97**, 2404; C. **1911**, I, 236.

[4]) Chlorylierung von Piperidin: O. Bally, B. **21**, 1774 (1888). — E. Lellmann, W. Geller und R. Schwaderer, B. **21**, 1922 (1888). — Berg, C. r. **114**, 1379 (1892). — Th. Seliwanow, B. **25**, 3617 (1892). — S. a. E. Lellmann und R. Schwaderer, B. **22**, 1318 (1889).

[5]) E. Lellmann, B. **22**, 1000 (1889).

[6]) F. D. Chattaway und R. C. F. Evans, B. **33**, 3057; C. **1900**, II, 1236.

[7]) F. D. Chattaway und K. J. P. Orton, Soc. **75**, 1046 (1899); P. CH. S. **15**, 152; C. **1899**, II, 191; Soc. **79**, 274; C. **1901**, I, 777. — Man vergleiche Chattaway und Orton, C. **1901**, I, 378. — Von den zahlreichen Arbeiten Chattaways und seiner Schüler seien noch erwähnt: Chattaway und Orton, P. Ch. S. **15**, 152; C. **1899**, II, 191 (Chloryl-formanilid usw.); Soc. **75**, 1046 (1899) (Chloryl-form-, acet-, -benz-anilid und ihre Kernchlorderivate); P. CH. S. **15**, 232; C. **1900**, I, 179 (Umlagerung von Chlorylverbindungen der Benzolreihe); B. **32**, 3573 (1899); C. **1900**, I, 288 (Bromyl-acetanilid aus BrOH-Lösung bei 0° und Acetanilid bei Gegenwart von $CO_3HK$; 2,4-Di- und 2,4,6-Tri-brom-bromylacetanilid. Bromyl-formanilid und seine Kern-Brom-Derivate); P. Ch. S. **16**, 102; C. **1900**, I, 1275; Soc. **77**, 789; C. **1900**, II, 469; Soc. **77**, 800; C. **1900**, II, 469; (Chloryl- und Bromylderivate des o- und

8. Seliwanow hat gezeigt, daß manche Chloryl- und Bromylverbindungen ihrerseits chlorylierend[1]) bez. bromylierend[2]) wirken, was besonders bei Beachtung des Umstandes verständlich erscheint, daß die Halogenylverbindungen namentlich der Säureamide leicht unterhalogenige Säure liefern, so zum Teil schon beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit starkem Alkali. Jodyl-sukzinimid zeigt schon in kalter wäßriger Lösung Reaktionen, aus denen man auf die Anwesenheit freier unterjodiger Säure, JOH, schließen muß[3]).

Die Seliwanowschen Beobachtungen ergänzen sich mit solchen von François[4]), der namentlich nachwies, daß das von A. W. Hofmann entdeckte „Hydrat" des Bromylacetamids[5]), $CH_3CONHBr + H_2O$, nichts anderes wie ein Salz des Acetamids mit der unterbromigen Säure von der Formel $CH_3CONH_2 \cdot HOBr$ ist, die wasserfreie Verbindung $CH_3CONHBr$ also ein gemischtes Amid der Essigsäure und der unterbromigen Säure.

Aus dieser Feststellung ist zu schließen, daß man Bromyl- und ebenso wohl Chlorylverbindungen der Säureamide durch direkte Vereinigung von Säureamiden mit wäßriger, unterbromiger bez. unterchloriger Säure wird darstellen können, was in der Tat François bezüglich ber Bromylverbindungen gelungen ist. Anderseits erfährt die Tatsache, daß viele Bromyl-, Chloryl- und Jodylverbindungen — in von Chlor zu Jod steigender Labilität — in wäßriger Lösung die Reaktionen der unterhalogenigen Säuren geben, ihre Erklärung. Denn die aus Acylamin und unterhalogeniger Säure Halogenylverbindung erzeugende Reaktion ist umkehrbar:

$$Ac \cdot NH \cdot Hal + H_2O \rightleftharpoons Ac \cdot NH_2 + HalOH$$

Seliwanow hat Chlorylierungen mit Hilfe von Chlorylsukzinimid und -acetamid in großer Zahl ausgeführt und Dichloryl-äthylamin $C_2H_5NCl_2$, Chloryldiäthylamin $(C_2H_5)_2NCl$, Chlorylpiperidin $C_5H_{10}:N \cdot Cl$, Chloryl-dipropylamin und -diisobutylamin so dargestellt[6]). Durch Bromylierung mittels Bromylacetamids gewann er Bromylsukzinimid, Bromyl-iminokohlensäureester $BrN:C(OC_2H_5)_2$, Bromyl-di-methyl-, -äthyl-, -propyl- und -isobutyl-amin, außerdem Dibromyl-äthylamin und -amylamin[7]). Doch fehlen genaue experimentelle Angaben für die meisten der genannten Verbindungen.

Nach Chattaway und Orton[8]) vermag auch das Chloryl-acetanilid aliphatische Amine in Monochlorylderivate überzuführen, während es mit Phenylhydrazin komplizierter reagiert.

9. Bromylverbindungen der Sulfosäureamide sind zuerst von Hoogewerff und van Dorp[9]) gewonnen worden. Sie sind unbestän-

---

p-Acetoluidids); P. Ch. S. 16, 112; C. 1900, II, 44; Soc. 77, 797 (1900) (Umlagerung von Chloryl- und Bromylacetarylamiden in o- und p-Halogenverbindungen.) — Chattaway und W. H. Hurtley, P. Ch. S. 16, 125; C. 1900, II, 191 (Chloryl-m-Chloracetanilid); Chattaway und Orton, B. 34, 160; C. 1901, I, 569; (Chlorylderivate der Diacetylabkömmlinge der 3 Phenylendiamine. Dichloryl- und Dibromyldiacetylphenylendiamine); P. Ch. S. 17, 124; C. 1901, II, 207; Soc. 79, 816; C. 1901, II, 409 (Chloryl- und Bromylderivate der Chlor-Bromacetanilide); Chattaway, P. Ch. S. 18, 64; C. 1902, I, 1052; P. Ch. S. 18, 113; C. 1902, I, 1327; P. Ch. S. 81, 637; Soc. 81, 814; C. 1902 II, 111. (Chloryl- und Bromylpopionanilide); Chattaway und J. M. Wadmore, P. Ch. S. 18, 173; C. 1902, II, 360. (Chlorylierung und Bromylierung o-substituierter Anilide mit ClOH und BrOH).

[1]) Th. Seliwanow, B. 25, 3617 (1892). [2]) Th. Seliwanow, B. 26, 423 (1893).

[3]) Th. Seliwanow, B. 26, 985 (1893).

[4]) M. François, C. r. 147, 983 (1908); C. r. 148, 173 (1909).

[5]) A. W. Hofmann, B. 15, 408 (1882).

[6]) Th. Seliwanow, B. 25, 3617 (1892). [7]) Th. Seliwanow, B. 26, 423 (1893).

[8]) F. D. Chattaway und K. J. P. Orton, P. Ch. S. 17, 38; C. 1901, I, 730.

[9]) Hoogewerff und van Dorp, R. 6, 373; B. 21, R. 291 (1888) (Derivat des Benzolsulfosäureamids) und R. 8, 173; B. 22, R. 345 (1889); (Derivat des Chinolinsulfosäureamids).

diger als die Derivate der Karbonsäureamide. So verwandelt sich das Bromyl-benzolsulfosäureamid, aus reinem Kaliumsalz [1]) mit verdünnter Essigsäure in Freiheit gesetzt, sofort in Dibromyl-benzolsulfosäureamid und Benzolsulfosäure-amid, so daß es nicht isoliert werden konnte:

$$\underset{\text{Bromyl-benzolsulfosäureamid}}{2\,C_6H_5SO_2NHBr} = \underset{\text{Dibromyl-benzolsulfosäureamid}}{C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NBr_2} + \underset{\text{Benzolsulfosäureamid}}{C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2}$$

Diese Verbindungen wirken also bromylierend auf sich selbst. Wie bei den Karbonsäurederivaten sind die Dibromylverbindungen stabiler als die Monobromylderivate.

Dichloryl-sulfamide [2]) sind gewinnbar durch Auflösen der Sulfamide in Chlorkalklösung und Zusatz verdünnter Essigsäure. So wurden Dichloryl-benzolsulfamid, -p- und -o-toluolsulfamid und deren Nitroderivate, ferner Chlorylverbindungen von Disulfosäure-diamiden auch aus der Naphtalinreihe hergestellt. Ebenso werden Alkylamide der Sulfosäuren leicht durch unterchlorige Säure in ihre Chlorylverbindungen verwandelt [3]). Die methylierten und äthylierten Derivate sind verhältnismäßig beständig, die benzylierten zersetzen sich in wenigen Stunden [4]).

Die Dichloryl- und Dibromyl-sulfamide, die aus den Monohalogenylderivaten so leicht entstehen, lösen sich in Alkalien wieder unter Bildung der — selbst in alkalischer Lösung recht stabilen — Monohalogenylverbindungen [5]).

**10.** Bezüglich der Chlorylverbindungen bleibt zu erwähnen, daß sie in vielen Fällen aus den entsprechenden Bromylverbindungen mit Salzsäure zu erhalten sind. So wurde z. B. das Chlorylacetamid auf diese Weise zuerst von A. W. Hofmann gewonnen [6]):

$$\underset{\text{Bromyl-acetamid}}{CH_3CONHBr} + HCl = \underset{\text{Chloryl-acetamid}}{CH_3CONHCl} + BrH$$

Die am Stickstoff alkylierten Chloryl-azylamine sind natürlich auch durch Acylierung aus den Chloryl-alkylaminen zu erhalten. So erhielten Stieglitz und Slosson durch Acetylierung von Chloryl-amylamin mit Eisessigsäureanhydrid in Eisessiglösung das Chloryl-amylacetamid [7]).

**11.** Chlorylverbindungen werden auch als Zwischenprodukte bei der Beckmannschen Umlagerung der Oxime mittels Salzsäure oder Säurechloriden (S. 1261) angenommen und können in einzelnen Fällen auch auf diese Weise isoliert werden. Es wird also hierbei statt wie bei den vorhergehenden Methoden Wasserstoff ein Hydroxyl durch Chlor er-

---

[1]) Den Alkalisalzen der Bromyl- bez. Chlorylsulfosäureamide kommt in Analogie mit den Karbonsäureamidderivaten wahrscheinlich die Konstitution von Isoverbindungen $R \cdot SO_2K(:NCl)$ zu. Vgl. Chattaway, Soc. **87**, 145; C. **1905**, I, 1010.

[2]) Kastle, Keiser und Bradley, Am. 18, 491; C. **1896**, II, 249. — F. D. Chattaway, P. Ch. S. 20, 167; C. **1904**, II, 435; Soc. **87**, 145; C. **1905**, I, 1010. — Vgl. a. Raper, Thompson und Cohen, Soc. **85**, 371; C. **1904**, I, 1411.

[3]) S. a. Chattaway, P. Ch. S. 20, 208; C. C. **1905**, I, 230.

[4]) S. a. Chattaway, Proc. 21, 7; C. **1905**, I, 677.

[5]) Chattaway, Soc. **87**, 145; C. 1905, I, 1010. — Hier ist eine große Zahl von Verbindungen beschrieben.

[6]) A. W. Hofmann, B. **15**, 410 (1882).

[7]) J. Stieglitz und E. E. Slosson, B. **34**, 1615 (1901).

setzt. Beckmann gelang so die Isolierung des Benzophenonoximchlorids oder Chloryl-benzophenonimins $(C_6H_5)_2C=NCl$ aus Benzophenonoxim und Phosphorpentachlorid [1]).

Über Chlorylverbindungen von Azoverbindungen, z. B. Chloryl-acetylamino-azobenzol, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(Cl)COCH_3$, vergleiche man die Originalliteratur [2]).

**12.** Als Bromylverbindungen der Hydrazine lassen sich die Diazoniumbromide auffassen. Man erhält sie nach einem von Chattaway [3]) gefundenen Verfahren leicht durch Umsetzung der Hydrazine mit Hydrazinperbromiden in fester Form:

$$2R \cdot N(Br)NBr_2 + R \cdot NH \cdot NH_2 = 3R \cdot NH \cdot NH \cdot Br + 3HBr.$$

**13.** Nach einer besonderen Methode, nämlich durch Einwirkung von Jodosobenzol auf Phtalimid bei Gegenwart von Kali soll sich eine Jodylverbindung der Phenylphtalaminsäure bilden [4]). Darüber vergleiche man beim Hofmannschen Abbau der Säureamide (S. 1251).

Es sei noch erwähnt, daß auch tertiäre Amine mit Halogenen in manchen Fällen Additionsverbindungen geben, die aber in ihren Eigenschaften sich wesentlich von den Halogenylverbindungen unterscheiden [5]).

### 2. Eigenschaften und Reaktionen der Halogenylverbindungen.

**1.** Die Chlorylderivate sind im allgemeinen beständiger als die Bromyl- und Jodylderivate, die Dihalogenylverbindungen gewöhnlich stabiler als die monosubstituierten, die Chloryl-dialkylamine beständiger als die Chloryl-alkylamine. Einzelne, so das Dichloryläthylamin $C_2H_5NCl_2$, sind empfindlich gegen Licht [6]) und in dunkler Flasche aufzubewahren.

**2.** Leicht zur Bildung unterhalogeniger Säure geneigt (s. S. 1289 Nr. 8 der Darstellungsmethoden) sind die Chloryl- und Bromylkörper oft sowohl zur Halogenierung [7]) wie zur Oxydierung [8]) verwendbar. Mit konzentrierter Salzsäure entwickeln z. B. die Chlorylderivate Chlor, und das Chlorylsukzinimid vermag primäre und sekundäre Alkohole zu oxydieren, während Trimethylkarbinol unverändert bleibt. Das Verhalten kann man benutzen, um die tertiäre Natur eines Alkohols zu erkennen [9]).

Auch die — im übrigen ziemlich beständigen — Choryldialkylamine geben beim Erwärmen mit starker Salzsäure Chlor ab unter Rückbildung des sekundären Amins, aus dem sie entstanden sind.

Die Monochlorylalkylamine gehen schon bei längerem Liegen in Alkylaminchlorhydrate über.

Die azylierten Chloryl- und Bromylverbindungen werden schon durch längeres Kochen mit Wasser in Amide übergeführt, wobei das Halogen als unterhalogenige Säure abgespalten wird [10]).

---

[1]) E. Beckmann, B. 19, 989 (1886).
[2]) F. D. Chattaway, P. Ch. S. 18, 74; C. 1902, II, 360.
[3]) F. D. Chattaway, Soc. 93, 958; C. 1908. II, 236.
[4]) J. Tscherniak, B. 36, 218 (1903).
[5]) Man vergleiche Pictet und Kraft, Bl. [3] 7, 74 (1892). — Norris und Remsen, Am. 18, 90 (1896). — Norris, Am. 20, 51 (1898). — A. Hantzsch und W. Graf, B. 38, 2154 (1905). [6]) J. Tscherniak, B. 32, 3582 (1899).
[7]) Vgl. A. Pierson und K. Heumann, B. 16, 1049 (1883).
[8]) A. Pierson und K. Heumann, B. 16, 1048 (1883).
[9]) Th. Seliwanow, B. 25, 3619 (1892). [10]) Vgl. A. W. Hofmann, B. 15, 753 (1882).

**3.** Verdünnte Schwefelsäure (25%ige) verwandelt die Chlorylalkylamine in Dichlorylalkylamine und Alkylamine:

$$2R \cdot NHCl \xrightarrow{SO_4H_2} R \cdot NH_2 + R \cdot NCl_2.$$

**4.** Alkoholisches Kali verwandelt die Dichlorylalkylamine in Nitrile, indem es ihnen zwei Molekeln Chlorwasserstoff entzieht[1]):

$$R \cdot CH_2 \cdot NCl_2 + 2\,KOH = R \cdot CN + 2\,KCl + 2\,H_2O.$$

Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Anfangsglied der Reihe, das Dichlorylmethylamin, schon beim einfachen Erwärmen[2]), indem reichlich Blausäure gebildet wird, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Dichloryl-methylamin}}{CH_3 \cdot NCl_2} = CNH + 2\,HCl.$$

Auch die Chloryl-dialkylamine spalten mit alkoholischem Alkali Chlorwasserstoff ab, wodurch sich die Möglichkeit eröffnet, von einem sekundären zu einem primären Amin zu gelangen. Denn das entstehende Aldehydalkylimin muß sich leicht in Aldehyd und Amin zerlegen lassen:

$$\underset{\text{Chloryl-diäthylamin}}{CH_3CH_2 \cdot N(Cl)CH_2 \cdot CH_3} - HCl = \underset{\text{Acetaldehyd-äthylimin}}{CH_3CH_2N : CH \cdot CH_3} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Äthylamin}}{CH_3CH_2 \cdot NH_2}$$
$$+ \underset{\text{Acetaldehyd}}{OHC \cdot CH_3}.$$

Sind die beiden Alkyle des Chloryldialkylamins verschieden, so kann die Spaltung nach zwei Richtungen vor sich gehen und sowohl zwei verschiedene Amine wie zwei verschiedene Aldehyde entstehen lassen. Außer in präparativer Hinsicht ist diese Reaktion also auch für Konstitutionsbestimmungen von Bedeutung[3]).

**5.** Der Abbau der Chloryl- und Bromylverbindungen der Karbonsäureamide mit Hilfe von Alkalien ist bereits oben (S. 1248 ff.) besprochen. Die zunächst entstehenden Alkalisalze sind meistens sehr zersetzlich und schwer oder gar nicht zu isolieren, manchmal indessen leicht in festem Zustande zu erhalten, wie das Bromyl-o-nitrobenzamid-Kalium[4]). Durch Zufügen alkoholischer Natriumäthylatlösung zur ätherischen Lösung kann man die Natriumsalze häufig in unreinem Zustande gewinnen[5]). Leichter ist gewöhnlich die Darstellung der Ammonsalze. Man trägt die Chloryl- oder Bromylverbindung in kleinen Mengen in flüssiges Ammoniak ein. Beim Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks bleibt oft das reine Ammonsalz zurück und zeigt sich dann verhältnismäßig beständig. So gewinnt man z. B. aus Chlorylbenzamid reines Isochlorylbenzamidammoniak[6]):

$$\underset{\text{Chloryl-benzamid}}{C_6H_5CO \cdot NH \cdot Cl} \longrightarrow \underset{\text{Isochloryl-benzamidammoniak}}{C_6H_5C\begin{cases}OH \cdot NH_3\\ N \cdot Cl\end{cases}}$$

Auch von einzelnen Halogenylverbindungen der Sulfamide sind Alkalisalze leicht in fester Form zu erhalten, so z. B. vom Bromyl-benzosulfosäureamid[7]).

**6.** Läßt man s t a r k e s Alkali auf die Halogenylderivate der Säureamide

---

[1]) Über die Auffassung der Reaktion vergleiche man Seliwanow, B. 25, 3622 (1892).
[2]) E. Bamberger und E. Renauld, B. 28, 1683 (1895).
[3]) Vgl. Berg, Bl. [3] 17, 297 (1897); A. ch. [7] 3, 289 (1894).
[4]) Hoogewerff und van Dorp, B. 21, R. 292 (1888); 22, R. 344 (1889).
[5]) Vgl. Ch. Mauguin, A. ch. [8] 22, 297 (1911).
[6]) Privatmitteilung des Verfassers.
[7]) Hoogewerff und van Dorp, B. 21, R. 292 (1888).

einwirken, so wird unter Umständen einfach unterhalogenige Säure abgespalten und das Säureamid zurückgebildet, ein Abbau des Amids also vermieden.

7. Das Chloratom der Chlorylverbindungen ist leicht ersetzbar, z. B. in manchen Fällen durch den Zyanrest. So liefern Chloryldialkylamine mit Zyankalium Zyanide[1]):

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot Cl + CNK = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot CN + KCl$$

Die Chloryl- und Bromylabkömmlinge der Acylaminobenzole werden hingegen durch Zyankalium nur reduziert[2]).

## IV. Nachweis und Trennung primärer, sekundärer, tertiärer und quartärer Basen.

1. *Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Hilfe von Benzol- (bez. Aryl-) sulfosäurechlorid* (S. 1280). Man behandelt das Gemisch der Basen mit Benzolsulfosäurechlorid und überschüssiger Kalilauge. Das primäre Amin bleibt als Benzolsulfosäurealkylamidkalium gelöst, das sekundäre wird als Benzolsulfosäuredialkylamid zusammen mit der unveränderten tertiären Base ausgeäthert und von dieser durch Schütteln des Extraktes mit verdünnter Salzsäure getrennt[3]):

$$R \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot SO_2Cl + 2\,KOH = ClK + R \cdot N(K)O_2S \cdot C_6H_5 + 2\,H_2O$$
$$R_3N + R_2NH + C_6H_5 \cdot SO_2Cl + KOH = ClK + R_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_5 + H_2O + R_3N$$

Aus der Benzolsulfosäure-Alkylamidkaliumlösung erhält man durch Ansäuern meistens ein festes Benzolsulfosäurealkylamid, das sich ebenso wie das Dialkylamid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° im Rohr wieder in die Ausgangsbase verwandelt.

Die Reaktion versagt bei schwach basischen Arylaminen wie Diphenylamin, ebenso bei Säureamiden und Nitrobasen.

Einige primäre Basen geben, namentlich wenn kein großer Überschuß von Alkali angewandt wird, mit Benzolsulfosäurechlorid kleine Mengen Dibenzolsulfosäurealkylamide, die in Alkali ebenfalls nicht löslich sind[4]). Kochen mit 25—30%iger Kalilauge verwandelt diese Verbindungen aber anscheinend allgemein in die Monobenzolsulfosäureamide[5]). Um also bei der Erkennung bez. Trennung der Basen sicher zu gehen, kocht man nach Hinsberg und Keßler[6]) den aus dem Basengemisch mit dem Chlorid erhaltenen Niederschlag 15 Minuten lang am Rückflußkühler mit Natriumäthylatlösung (ca. 0,8 g Natrium in 20 ccm 96%igen Alkohols auf je 1 g Base).

Es hat sich übrigens gezeigt, daß Benzolsulfosäurechlorid mit einigen primären Basen der Terpengruppe, z. B. Dihydro-karvylamin und -eukarvylamin unter Bildung von Amiden reagiert, die im Widerspruch mit der Hinsbergschen Regel unlöslich in Alkali sind[7]).

---

[1]) A. Berg, C. r. 116, 327; B. 26, R. 188 (1893); s. a. P. F. Chancel, C. r. 116, 329 (1893); B. 26, R. 189 (1893).
[2]) J. Stieglitz und E. E. Slosson, B. 34, 1613 (1901).
[3]) Literatur siehe unter Acylierungsmethoden S. 1280.
[4]) W. Solonina, Ж 29, 405 (1897); 31, 540 (1899); C. 1897, II, 848; C. 1899, II, 867.
[5]) W. Marckwald, B. 32, 3512 (1899); 33, 765 (1900).
[6]) O. Hinsberg und J. Kessler, B. 38, 906, 908 (1905).
[7]) R. Willstätter und R. Lessing, B. 33, 557 (1900).

Primäre Alkylamine und Hydroarylamine geben von etwa $C_7$ an in Kalilauge schwer lösliche und von Wasser zerlegbare Salze, was die Trennung der Basen beeinträchtigt. Hinsberg[1]) glaubt aber im *β-Anthrachinonsulfosäurechlorid*[2]) ein Reagens gefunden zu haben, welches auch die Diagnose — nicht jedoch die Trennung — höherer fetter und hydrozyklischer Basen mit Leichtigkeit ermöglicht, und zwar der primären und sekundären Basen durch eine Farbenreaktion (tertiäre reagieren mit dem Chlorid nicht). Gefärbte Basen und Aminosäuren sowie schwache Basen (Diphenylamin) eignen sich zu dieser Reaktion nicht.

**Erkennung primärer und sekundärer Amine mit β-Anthrachinonsulfosäurechlorid**[3]). Etwa 0,1 g der zu prüfenden Base (oder eines Salzes) werden mit 5 ccm 5%iger Natronlauge übergossen. In die kalte Flüssigkeit trägt man $1^1/_2$ Mol.-Gew. fein verteilten Anthrachinonsulfosäurechlorids ein, welches man am besten durch Fällen einer Eisessiglösung des Chlorids mit Wasser erhält. Man sorgt durch Verreiben mit einem Glasstabe für möglichst gleichmäßige Verteilung des sich leicht zusammenballenden Chlorids in der Flüssigkeit und schüttelt dann zwei bis drei Minuten lang kräftig durch. Darauf erhitzt man vorsichtig zum Sieden, um das überschüssig zugesetzte Chlorid in anthrachinonsulfosaures Natron umzuwandeln, kühlt auf Zimmertemperatur ab, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und filtriert das gebildete Anthrachinonsulfosäureamid ab. Dasselbe wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und, falls es gefärbt ist, was auf Verunreinigungen der angewandten Base hindeutet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ein Teil (etwa 0,05 g) des direkt oder durch Kristallisation erhaltenen Produktes wird, ev. noch feucht, in der eben zureichenden Menge heißen Alkohols gelöst, wobei eine farblose oder kaum merklich strohgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Fügt man zu der noch warmen Flüssigkeit einen halben Kubikzentimeter 25%iger Kalilauge, so bleibt die Färbung unverändert, falls ein sekundäres Amin zur Anwendung kam; beim Abkühlen und Zusatz von mehr Kalilauge wird das vorhandene Sulfamid zum Teil kristallinisch ausgefällt. Liegt ein primäres Amin zugrunde, so färbt sich dagegen die Flüssigkeit unter Salzbildung intensiv gelb bis gelbrot.

Zuweilen tritt beim Erwärmen der primären und sekundären Anthrachinonsulfosäureamide mit der alkoholischen Kalilauge eine himbeerrote Färbung auf, welche indessen beim Umschütteln verschwindet und somit die wesentlichen Färbungen nicht stört.

2. *Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Hilfe von salpetriger Säure*[4]).

Durch Behandlung mit salpetriger Säure lassen sich primäre Amine in die ihnen entsprechenden Alkohole, sekundäre in Nitrosamine überführen, während tertiäre Basen größtenteils unverändert bleiben. In dieser Weise kann man eine Trennung erzielen: Durch Zugabe von Nitritlösung zur salzsauren Lösung des Basengemenges scheidet man das sekundäre Amin als Nitrosamin ab. Es kann durch Ausäthern, ev. durch Filtration, gewonnen und durch Reduktionsmittel wie Zink- und Schwefelsäure daraus das Amin regeneriert werden. Die tertiäre Base scheidet sich auf Zusatz von Alkali zur salzsauren Lösung ab. Die primäre Base geht als solche verloren.

3. *Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Amine mit Diäthyloxalat*[5]). Die primären Methyl- oder Äthyl-amine geben mit Oxalsäurediäthylester Dialkyl-oxamide,

$$\underset{\text{Diäthyloxalat}}{C_2H_5OOC \cdot COOC_2H_5} + 2\,\underset{\text{Methylamin}}{CH_3NH_2} = \underset{\text{Dimethyl-oxamid}}{CH_3 \cdot NHOC \cdot CONH \cdot CH_3} + 2\,\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH},$$

---

1) O. Hinsberg, B. 33, 3527 (1900).

2) Darstellung siehe Houl, B. 13, 692 (1880).

3) O. Hinsberg, B. 33, 3527 (1900).

4) Heintz, A. 138, 319 (1866). — Vgl. Geuther, A. 128, 153 (1863). — E. Fischer, A. 190, 161 (1877).

5) A. W. Hofmann, B. 3, 109, 776 (1870). — Vgl. O. Wallach, A. 184, 64 (1877).

die sekundären Dialkyl-oxaminsäureester,

$$\underset{\text{Diäthyloxalat}}{C_2H_5OOC \cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Diäthylamin}}{(C_2H_5)NH} = \underset{\text{Diäthyloxaminsäureäthylester}}{(C_2H_5)_2NH \cdot OC \cdot COOC_2H_5} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5OH},$$

die tertiären bleiben unverändert und können aus dem mit Oxalsäureester behandelten Basengemisch abdestilliert werden. Dimethyloxamid kann mit heißem Wasser extrahiert und vom Dimethyloxaminsäureester getrennt werden. Durch Erhitzen mit Kalilauge werden sowohl das primäre wie das sekundäre Amin aus ihren Oxalsäure-derivaten regeneriert.

4. *Trennung primärer und sekundärer Basen von tertiären und quartären mit Ferrozyankalium*[1]). Versetzt man die saure Lösung eines Anilinsalzes mit Ferrozyankalium, so erfolgt nur bei starker Konzentration und einem bedeutenden Überschuß von freier Säure allmählich die Ausscheidung von farblosen prismatischen Kristallen eines sauren Anilinferrozyanids. Dagegen wird Dimethylanilin auch aus sehr verdünnter wässeriger Lösung gefällt, während die Löslichkeit des entsprechenden Methylanilinsalzes ungefähr in der Mitte steht. Denselben Unterschied zeigen in mehr oder weniger starkem Grade alle einfacheren primären, sekundären und tertiären Arylamine.

Die Zusammensetzung z. B. des Dimethylanilinsalzes entspricht der Formel

$$[C_6H_5N(CH_3)_2]_2H_4Fe(CN)_6$$

Durch Alkalien werden die in Wasser suspendierten Salze augenblicklich zersetzt und die freien Basen ölig abgeschieden.

In der Fettgruppe bilden nur die tertiären Basen mit Ferrozyanwasserstoffsäure verhältnismäßig schwer lösliche Verbindungen und lassen sich also leicht aus einem Gemenge abscheiden.

Auch die Ammoniumbasen sowohl der Benzol- wie der Fettreihe werden aus der stark sauren Lösung ihrer Jodide, Chloride und Sulfate durch Ferrozyankalium als saure Ferrozyanide gefällt, woraus sich also eine *Methode zur Isolierung der leicht löslichen Ammoniumkörper* aus verdünnten oder durch andere Salze verunreinigten Lösungen ergibt.

5. *Trennung der primären und sekundären von den tertiären Aminen mit Schwefelkohlenstoff*[2]). Primäre und sekundäre Amine bilden mit Schwefelkohlenstoff Salze der Alkyl-dithiokarbaminsäuren:

$$2\,RNH_2 + CS_2 = R \cdot NH \cdot CSSH \cdot H_2N \cdot R$$
$$2\,R_2NH + CS_2 = R_2N \cdot CSSH \cdot HNR_2$$

Die tertiären bleiben unangegriffen und können abdestilliert werden. Durch Kochen des Rückstandes mit Sublimat oder Eisenchlorid wird ein Teil des primären Amins als Senföl abgeschieden.

6. *Trennung der Amine von den Ammoniumbasen.* In der Mehrzahl der Fälle erreicht man eine Trennung auch einfach durch Destillation des Gemisches mit Wasserdampf. Die Amine gehen über, während die Ammoniumbasen zurückbleiben und als saure Ferrozyanide isoliert werden können.

Man kann auch in Salzsäure lösen, mit Alkali übersättigen und die in Freiheit gesetzten Amine ausäthern. Die Salze der Ammoniumbasen werden durch Alkali nicht zerlegt und bleiben in der wässerigen Lösung.

---

[1]) E. Fischer, A. 190, 184 (1877). — Vgl. Eisenberg, A. 205, 266 (1880). — Chrétien, C. r. 135, 901 (1902). — S. Motylewski, B. 41, 801 (1908).

[2]) A. W. Hofmann, B. 8, 105 (1875). — H. Weith, B. 8, 461 (1875). — M. Grodzki, B. 14, 2754 (1881). — A. W. Hofmann, B. 15, 985 (1882).

7. *Trennung der primären Basen von den sekundären und tertiären mit Metaphosphorsäure.* Die Metaphosphorsäure ist nach W. Schlömann [1]) ein spezifisches Fällungsreagens für primäre Aminbasen und Diamine. Dagegen werden sekundäre und tertiäre Basen nicht von Metaphosphorsäure gefällt. So kann z. B. Anilin vollständig frei von Anilin erhalten werden.

8. *Trennung der primären Arylamine von sekundären und tertiären mit Zitrakonsäure* [2]). Man löst das Gemisch in wässeriger Zitrakonsäure auf, fügt noch eine gleiche Quantität der Säure zu und erhitzt am Rückflußkühler so lange wie noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe enthält das primäre Amin als Zitrakonsäurealkylamid. Die sekundären und tertiären Basen treten nicht in Reaktion und können abdestilliert werden. In der Fettreihe gelingt die Reaktion nicht.

Über Trennung primärer und sekundärer Amine mit Hilfe der Benzylidenverbindungen [3]) und über Unterscheidung der Basen durch Acetylierung [4]) vergleiche man die Originalliteratur sowie S. 1272 unter „Acylierung der Aminoverbindungen".

9. *Trennung von Mono-, Di- und Trimethylamin mit Formaldehyd* [5]). Methylamin gibt mit Formaldehyd die bei 166° siedende Verbindung $(CH_2:N\cdot CH_3)_3$, mit Dimethylanilin die zwischen 80 und 85° siedenden Verbindungen $HOCH_2\cdot N(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$, während Trimethylamin unverändert bleibt. Man erhält also, wenn man das Gemisch der drei methylierten Amine, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen, mit Formaldehyd behandelt, ein Gemisch, dessen drei Bestandteile sehr voneinander verschiedene Siedepunkte haben und durch Destillation getrennt werden können. Aus den Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit Mono- und Di-methylamin lassen sich die beiden Basen mit alkoholischer Salzsäure regenerieren.

Über eine exakte *Trennung von Ammoniak und Methylamin* vergleiche man François [6]), *über Erkennung und Bestimmung des Ammoniaks im Methylamin und in anderen flüchtigen Alkylaminen* denselben Autor [7]), über eine *Bestimmungsmethode für Gemische von Ammoniak und den drei Methylaminen* Bertheaume [8]).

**10.** *Trennung von Anilin, Methyl- und Di-methylanilin mit Form- und Benzaldehyd-bisulfit* [9]). Das Gemisch wird mit Formaldehyd-bisulfit behandelt. Anilin und Methylanilin gehen in die Salze der entsprechenden $\omega$-Sulfosäuren bzw. Schwefligsäuren über und werden durch Ausäthern vom Di-methylanilin befreit:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Formaldehydbisulfit}}{CH_2(OH)OSO_2Na} = C_6H_5NH\cdot CH_2OSO_2Na + H_2O$$

$$\underset{\text{Methylanilin}}{C_6H_5NHCH_3} + \underset{\text{Formaldehydbisulfit}}{CH_2(OH)OSO_2Na} = C_6H_5N(CH_3)CH_2OSO_2Na + H_2O$$

Dann regeneriert man die primäre und sekundäre Base durch Spaltung

[1]) W. Schlömann, B. 26, 1020 (1893). [2]) A. Michael, B. 19, 1390 (1886).
[3]) D.R.P. 208434; C. 1909, I, 1367.
[4]) L. Musselius, Ж 32, 29; C. 1900, I, 1071. — Menschutkin, Ж 32, 40; C. 1900, I, 1071. — Potozki und Gwosdow, C. 1903, II, 339.
[5]) M. Delépine, C. r. 122, 1064 (1896). — B. 29, R. 520 (1896).
[6]) M. François, C. r. 144, 567 (1907). [7]) M. François, C. r. 144, 857 (1907).
[8]) J. Bertheaume, C. r. 150, 1251 (1910). — S. a. J. Bertheaume, C. r. 146, 1215 (1908) und C. r. 150, 1063 (1910) sowie J. Bresler, A. ch. anal. 6, 28 (1901).
[9]) D.R.P. 181723 der Badischen Anilin- und Sodafabrik; C. 1907, I, 1652.

der ω-Schwefligsäuren und behandelt hierauf mit Benzaldehydbisulfit, welches mit Anilin, nicht aber mit Monomethylanilin reagiert. Letzteres wird mit Äther extrahiert.

Über Trennung primärer und sekundärer Amine mit Sulfiten siehe die Originalabhandlung[1]).

**11.** *Erkennung primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Hilfe von 1,5-Dibrompentan.*

**a)** Primäre Amine liefern, wenn sich am Stickstoff eine offene Kette, ein hydrierter Kohlenstoffring oder ein nicht in o-Stellung substituierter Benzolring befindet, mit Dibrompentan tertiäre Piperidine[2]).

$$Br(CH_2)_5Br + 3\ H_2N \cdot R = C_5H_{10} : N \cdot R + 2\ NH_2R_1BrH$$

Trägt der Benzolkern in o-Stellung zur Amidogruppe einen oder zwei Substituenten, so erfolgt die Bildung von Pentamethylendiaminderivaten, $R \cdot NH(CH_2)_5NHR$[3]).

**b)** Sekundäre Amine der Fettreihe, Piperidin usw. liefern mit Dibrompentan ausschließlich quartäre, leicht zu fassende Piperidiniumverbindungen,

$$Br \cdot (CH_2)_5Br + 2\ HNR_2 = C_5H_{10} : N(R_2)Br + R_2NH,\ HBr.$$

Sekundäre Arylamine liefern daneben noch in kleiner Menge tertiäre Pentamethylendiaminbasen $R_2N \cdot (CH_2)_5 \cdot NR_2$, die als einziges Produkt nur in dem Falle auftreten, daß der Benzolkern in o-Stellung zum Stickstoff substituiert ist.

**c)** Tertiäre Amine liefern, unabhängig von dem aliphatischen oder aromatischen Charakter der Base und vom Mengenverhältnis der Komponenten nur Diammoniumbromide,

$$Br(CH_2)_5Br + 2\ NR_3 = Br(R_3)N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(R_3)Br$$

Diese Diammoniumbromide scheinen sich aber zur Charakterisierung nur zu eignen, wenn eine tertiäre zyklische Base (wie Pyridin, Methylpiperidin usw.) vorliegt. Denn die Derivate der Trialkylamine sind im allgemeinen zu hygroskopisch und die der aromatischen Basen entstehen nur äußerst langsam.

Das 1,5-Dibrompentan eignet sich also sowohl zur Charakterisierung primärer und sekundärer Basen wie zyklischer Tertiärbasen, scheint also namentlich in der Alkaloidreihe verwendbar. Chinolin, Tropin und Strychnin lassen sich z. B. mit Dibrompentan auf dem Wasserbade rasch in Reaktion bringen und liefern feste, hoch schmelzende Verbindungen[4]).

**12.** *Erkennung primärer und sekundärer Basen mit o-Xylylenbromid*[5]). Gut lassen sich primäre und sekundäre Amine sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Reihe charakterisieren durch ihr Verhalten zu o-Xylylenbromid. Die entsprechenden Umsetzungen sind durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

---

[1]) H. Th. Bucherer, J. pr. 70, 363 (1904).

[2]) J. v. Braun, B. 41, 2156 (1908). — Vgl. a. J. v. Braun, B. 41, 2165 (1908).

[3]) R. Scholtz und Wassermann, B. 40, 852 (1907).

[4]) J. v. Braun, B. 41, 2164 (1908).

[5]) M. Scholtz, B. 31, 414, 627, 1154, 1700, 1707 (1898). — M. Scholtz und P. Friemehlt, B. 32, 848 (1899). — M. Scholtz und E. Wassermann, B. 40, 852 (1907). — M. Scholtz und R. Wolfrum, B. 43, 2304 (1910).

a) Primäre Alkylamine und pimäre Arylamine ohne ortho-Substituenten:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\right. + H_2N\cdot R = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle N\cdot R + 2\,BrH$$

o-Xylylenbromid

b) Primäre Arylamine mit ortho-Substituenten:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\right. + H_2N\cdot C_6H_4\cdot R = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot R\\CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot R\end{matrix}\right.$$

c) Dialkylamine der Fettreihe:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\right. + HN\cdot R_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 - NR_2\\CH_2Br\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle \underset{\underset{Br}{|}}{NR_2}$$

d) Sekundäre Arylamine:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix}\right. + 2\,CH_3\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 - N(CH_3)C_6H_5\\CH_2 - N(CH_3)C_6H_5\end{matrix}\right.$$

Über Erkennung von Aminoverbindungen durch Umwandlung in Diazo- und Azoverbindungen vergleiche man S. 813, 910.

## V. Verhalten der Amine gegen sonstige Reagenzien (qualitativer Nachweis).

### 1. Farbenreaktionen.

**1.** Amine der Fettreihe *geben mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, welche mit Brenztraubensäure versetzt ist, eine violette Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure zunächst in Blau umschlägt, dann rasch verschwindet*[1].

Gibt ein Amin bei Gegenwart von Nitroprussidnatrium

a) mit Aldehyd Blaufärbung, so liegt eine sekundäre Base vor,

b) mit Aceton Violettrotfärbung, so hat man es mit einem primären Amin zu tun,

c) weder mit Aldehyd noch mit Aceton Färbungen, so ist eine tertiäre Base vorhanden[2].

**2.** Farbenreaktionen der Aniline. a) *Anilin gibt mit überschüssiger Chlorkalklösung purpurviolette Färbung*[3]. Bei Anwendung von Anilinsalzen muß die Säure derselben vorher durch Alkalilauge abgestumpft werden. Ein Überschuß der letzteren wirkt nicht störend, wohl aber scheint Natriumkarbonat die Schärfe der Reaktion zu beeinträchtigen[4].

b) *Vermischt man Anilin oder ein Salz desselben,* selbst in sehr kleiner Menge, auf einer Porzellanfläche *mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali, so nimmt das Gemisch nach einigen Minuten eine rein blaue Farbe an,* weit verschieden von der, welche Strychnin unter gleichen Umständen hervorbringt. Nach einiger Zeit verschwindet diese Farbe wieder[5].

c) *Sowohl primäre wie sekundäre und tertiäre Arylamine geben mit Bleisuperoxyd und verdünnter Essigsäure charakteristische Färbungen.* Arbeitet man mit alkoholischen Lösungen, so können andere Färbungen eintreten als mit wässerigen (Lauthsche Reaktion).

---

[1]) Simon, C. r. 125, 536 (1897). [2]) E. Rimini, C. 1898, II, 132.
[3]) Runge, P. 31, 65, 513; 32, 331 (1834).
[4]) R. Nietzki, B. 27, 3264 (1894). [5]) Beissenhirtz, A. 87, 376 (1853).

d) *Mit Furfurol geben alle primären Aniline intensiv rote Verbindungen.*

e) *Anilinsalze färben in wässeriger Lösung einen Fichtenspan gelb.*

Alle derartigen Farbenreaktionen finden sich in ähnlicher Weise bei einer ganzen Anzahl von Arylaminen wieder, so daß sie für eine genaue Erkennung einer Base keine große Bedeutung haben, falls noch andere Amine vorhanden sein können.

### 2. Umsetzungen anderer Art.

a) *Verhalten gegen Chloroform und Kalilauge.* Primäre Amine geben in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge und einigen Tropfen Chloroform erwärmt betäubend riechende Isonitrile oder Karbylamine[1]) nach der Gleichung:

$$R \cdot NH_2 + CHCl_3 + 3\,KOH = R \cdot N \vdots C + 3\,KCl + 3\,H_2O$$ [2]).

Fortlassung des Alkohols steigert die Menge des Isonitrils und ist daher gelegentlich zu empfehlen[3]).

Sekundäre Amine geben die Reaktion nicht und lassen sich mit ihrer Hilfe also scharf von den primären unterscheiden.

Die Karbylaminreaktion ist recht allgemein. Doch sind gewisse Ausnahmen beobachtet worden.

Mit verdünnter Salzsäure gehen die Isonitrile in Ameisensäure und primäre Amine über, ja selbst schon beim Erhitzen mit Wasser auf 180°:

$$R \cdot N \vdots C + 2\,H_2O = R \cdot NH_2 + HCOOH$$

b) *Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff (Senfölprobe).* Schwefelkohlenstoff bildet mit primären und sekundären Aminen der Fettreihe zunächst Salze der alkylierten bez. dialkylierten Dithiokarbaminsäure[4]):

$$\underset{\text{Äthylamin}}{2\,C_2H_5 \cdot NH_2} + \underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{CS_2} = \underset{\text{Äthyldithiokarbaminsaures Äthylamin}}{C_2H_5 \cdot NH \cdot CSSH, H_2N \cdot C_2H_5}$$

$$\underset{\text{Diäthylamin}}{2\,(C_2H_5)_2NH} + CS_2 = \underset{\text{Diäthyl-dithiokarbaminsaures Diäthylamin}}{(C_2H_5)_2N \cdot CSSH,\ HN(C_2H_5)_2}$$

Die aus primären Aminen hervorgegangenen Salze liefern mit „entschwefelnden Agenzien", wie alkoholischer Sublimatlösung oder Eisenchloridlösung, die charakteristischen Senföle[5]); die aus sekundären Basen nicht:

$$\underset{\text{Äthyldithiokarbaminsaures Äthylamin}}{C_2H_5NH \cdot CSSH, H_2N \cdot C_2H_5} \xrightarrow[FeCl_3]{HgCl_2 \text{ oder}} \underset{\text{Äthylsenföl}}{C_2H_5 \cdot N : CS} + SH_2 + \underset{\text{Äthylamin}}{C_2H_5 \cdot NH_2}$$

Die aus den Arylaminen — erst in der Wärme — entstehenden aryldithiokarbaminsauren Arylamine sind der schwächeren Basizität der Arylamine halber nicht beständig[6]). Sie gehen unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff

---

[1]) A. W. Hofmann, A. 146, 107 (1868); B. 3, 767 (1870).

[2]) Vgl. Biddle, A. 310, 6 (1900).

[3]) Über andere Auffassung des Vorgangs vgl. U. Nef, A. 298, 368 (1897), auch A. Geuther, A. 123, 121 (1862) und G. Mossler, M. 29, 573 (1908).

[4]) A. W. Hofmann, B. 1, 25, 170 (1868).

[5]) A. W. Hofmann, B. 8, 107 (1875). — W. Weith, B. 8, 461 (1875). — Vgl. Skita und Levi, Ch. Z. 32, 572 (1908).

[6]) Gegenwart stärkerer Basen wie des Ammoniaks und der Alkalien macht die Aryldithiokarbaminsäuren beständig: Losanitsch, B. 24, 302 (1891).

in arylierte Thioharnstoffe über, lassen sich also auf diese Weise von den Fettbasen unterscheiden:

$$C_6H_5NH \cdot CSSH,\ H_2N \cdot C_6H_5 = \underset{\text{Diphenylthioharnstoff}}{C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5}.$$

Bei einigen Arylaminen wird die Darstellung der Thioharnstoffe durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sehr vereinfacht[1]). Ferner begünstigt ein Zusatz von Schwefel die Bildung der Thioharnstoffe[2]).

Mit Hydrazin gibt Schwefelkohlenstoff dithiokarbazinsaures Hydrazin[3]), aus dem nach R. Stollé[4]) Thiokarbohydrazid gewonnen wird:

$$\underset{\text{dithiokarbazinsaures Hydrazin}}{NH_2 \cdot NH \cdot CSSH,\ H_2N \cdot NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Thiokarbohydrazid}}{NH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2} + H_2S.$$

Mit Aminosäuren reagiert Schwefelkohlenstoff ebenfalls[5]).

**Ausführung der „Senfölprobe".** Die alkoholische Lösung des Amins wird mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff erwärmt, der größte Teil des Lösungsmittels verdampft und der Rückstand mit etwas Sublimatlösung (in geringer Menge) erhitzt. Liegt eine primäre Base der Fettgruppe vor, so tritt heftiger Geruch nach Senföl auf.

Man vergleiche „Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Schwefelkohlenstoff" S. 1295.

c) *Verhalten gegen Schwefeltrioxyd.* (Vgl. auch 2. Bd. 1052.) Die primären und sekundären Amine der Fettreihe geben mit Schwefeltrioxyd in heftiger Reaktion Sulfaminsäuren, z. B.:

$$\underset{\text{Diäthylamin}}{(C_2H_5)_2NH} + SO_3 = \underset{\text{Diäthyl-sulfaminsäure}}{(C_2H_5)_2N \cdot SO_3H}$$

Tertiäre aliphatische Amine, z. B. Triäthylamin, geben kristallisierte, neutrale Anhydrokörper[6]):

$$(C_2H_5)_3N + SO_3 = (C_2H_5)_3N\left\langle\begin{matrix} SO_2 \\ | \\ O \end{matrix}\right.$$

Aromatische Amine gehen in Arylaminsulfosäuren über, indem die Sulfosäuregruppe in den Kern tritt.

d) *Verhalten gegen Sulfurylchlorid.* (Vgl. auch 2. Bd. 1052.) Sulfurylchlorid verwandelt Dialkylamine der Fettreihe in tetraalkylierte Sulfamide:

$$SO_2Cl_2 + 4\,NHR_2 = SO_2(NR_2)_2 + 2\,NH \cdot R_2 \cdot HCl$$

Verwendet man statt der freien Amine deren Chlorhydrate, so wird nur ein Chloratom des Sulfurylchlorids durch den Amidrest ersetzt, und man erhält substituierte Amidosulfosäurechloride[7]):

$$SO_2Cl_2 + HCl \cdot NHR_2 = R_2N \cdot SO_2Cl + 2\,HCl$$

e) *Verhalten gegen Thionylchlorid.* Primäre Basen der Fettreihe geben in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid Thionylaminderivate[8]):

$$3\,R \cdot NH_2 + SOCl_2 = R \cdot N:SO + 2\,R \cdot NH_2 \cdot HCl$$

---

[1]) J. v. Braun, B. 33, 2726 (1900). — J. v. Braun und E. Beschke, B. 39, 4369 (1906).
[2]) Hugershoff, B. 32, 2245 (1899).
[3]) Th. Curtius und Heidenreich, J. pr. [2] 52, 586 (1895).
[4]) R. Stollé, B. 41, 1099 (1908).
[5]) E. Fischer, B. 34, 441 (1901). — H. Körner, B. 41, 1901 (1908). — M. Siegfried und O. Weidenhaupt, H. 70, 152 (1910).
[6]) F. Beilstein und Wiegand, B. 16, 1264 (1883).
[7]) R. Behrend, A. 222, 116 (1883).
[8]) A. Michaëlis, A. 274, 173 (1893).

Auf die salzsauren Salze solcher Amine wirkt das Thionylchlorid nicht ein.

Thionylverbindungen der aliphatischen Amine entstehen auch durch Umsetzung der Fettbasen mit Thionyl-arylaminen[1]):

$$\underset{\text{Thionyl-anilin}}{C_6H_5N:SO} + \underset{\text{Äthylamin}}{C_2H_5 \cdot NH_2} = \underset{\text{Thionyl-äthylamin}}{C_2H_5 \cdot N:SO} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2}$$

Die primären Arylamine setzen sich sowohl als solche wie auch als salzsaure Salze äußerst leicht mit Thionylchlorid zu Thionylaminen um:

$$\underset{\text{Anilinchlorhydrat}}{C_6H_5NH_2 \cdot HCl} + SOCl_2 = \underset{\text{Thionylanilin}}{C_6H_5 \cdot N:SO} + 3\,HCl$$

Diese Umsetzung erfolgt, wenn das salzsaure Salz mit Benzol übergossen und dann mit der berechneten Menge Thionylchlorid im Wasserbade erhitzt wird. Ohne Zusatz von Benzol entstehen dagegen blaue, schwerlösliche Farbstoffe[2]).

Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor- und Nitro-arylamine geben ebenso leicht wie die nicht substituierten Arylamine Thionylamine, hydroxylierte oder karboxylierte jedoch nur, wenn der Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkyl ersetzt ist.

p- und m-Phenylendiamin bilden Di-Thionylverbindungen, das o-Diamin dagegen ein Piazthiol

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} N \\ \cdot \\ N \end{matrix} \right\rangle S$$

Benzylamin bildet kein Thionylamin mit Thionylchlorid, sondern Benzaldehyd und Benzylaminchlorhydrat[3]).

Sowohl primäre wie sekundäre Hydrazine ergeben wohlcharakterisierte, wasserbeständige Thionylderivate der Zusammensetzung $C_6H_5NH \cdot N:SO$ oder $C_6H_5N(R)N:SO$. Durch Alkalien werden dieselben — die Thionylaminverbindungen meist schon durch Wasser — in Basen und schweflige Säure bez. Sulfite umgewandelt[4]).

Auf sekundäre Arylamine wirkt Thionylchlorid nur bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein, z. B.:

$$SO_2Cl_2 + 2\,C_6H_5NHCH_3 + AlCl_3 = SO(C_6H_4NHCH_3)_2 + AlCl_3$$

Hier tritt der Thionylrest also in den Kern.

Tertiären Arylaminen, z. B. dem Dimethylanilin, gegenüber verhält sich das Thionylchlorid, als ob es sich in Schwefelchlorid $SCl_2$ und Sulfurylchlorid $SO_2Cl_2$ spalte: Es entstehen Thiodimethylanilin und Dimethylanilinsulfosäurechlorid[5]).

f) *Verhalten gegen Nitrosylchlorid.* Primäre aliphatische Amine ersetzen, mit Nitrosylchlorid behandelt, ihre Aminogruppe — anscheinend auf dem Wege über die entsprechende Diazoniumverbindung — durch Chlor[6]):

$$R \cdot NH_2 + NOCl = H_2O + R \cdot N:NCl \longrightarrow R \cdot Cl + N_2$$

Die in wasserfreiem Äther, Benzol, Toluol usw. gelöste und im Eis-Kochsalzgemisch abgekühlte Base wird mit einer ebenfalls stark abgekühlten Nitrosylchloridlösung allmählich versetzt, dann das Produkt mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert.

**Darstellung von Nitrosylchlorid:** 2. Bd. S. 720. Ätherische Nitrosyl-

---

[1]) A. Michaëlis, A. 274, 180 (1893). [2]) A. Michaëlis, A. 274, 180 (1893).
[3]) A. Michaëlis, A. 274, 180 (1893). [4]) A. Michaëlis, B. 22, 2228 (1889).
[5]) A. Michaëlis, A. 274, 177 (1893).
[6]) W. Solonina, Ж 30, 431 (1898); C. 1898, II, 887.

chloridlösungen erhält man nach H. Frantzen[1]) durch Umsetzung von Amylnitrit mit ätherischem Acetylchlorid:

$$\underset{\text{Amylnitrit}}{C_5H_{11}NO_2} + \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3COCl} = \underset{\text{Amylacetat}}{C_5H_{11}OCOCH_3} + \underset{\text{Nitrosylchlorid}}{NOCl}$$

Sekundäre Amine bilden mit Nitrosylchlorid Nitrosamine neben den Chlorhydraten der Basen[2]):

$$2\,R_2NH + NOCl = R_2N \cdot NO + R_2NH_1HCl$$

Acetamid gibt beim Stehen seiner Lösung in flüssigem Nitrosylchlorid Essigsäure, Stickstoff und Wasser. Ebenso wirkt Nitrosylchlorid auf Benzamid, während es auf Oxamid und Oxanilid auch bei erhöhter Temperatur ohne Wirkung ist. Oxaminsäure wird erst bei 100° in Oxalsäure übergeführt. Aus Malonamid entsteht bei niedriger Temperatur anscheinend Nitrosomalonsäure, bei 100° Malonsäure und Malonylchlorid, aus Harnstoff bei gewönlicher Temperatur in heftiger Reaktion Phosgen, Stickstoff und Wasser; aus Urethan u. a. Kohlendioxyd und Chlorkohlensäureester; aus Glykokoll Chloressigsäure.

Hippursäure, Sukzinimid und Phtalimid bleiben unverändert[3]). Asparagin gibt in der Kälte — in konzentrierter Salzsäure gelöst — mit Nitrosylchlorid vorzugsweise Chlorammonium und Fumarsäure. Mit steigender Temperatur bildet sich auf Kosten der Fumarsäure erheblich mehr linksdrehende Chlorbernsteinsäure[4]).

Auf die ätherische Lösung der Arylamine wirkt Nitrosylchlorid meist als das Chlorid der salpetrigen Säure, seltener auch chlorierend ein. So werden Anilin, p-Chloranilin und p-Nitranilin in die entsprechenden *Diazoamidobenzole*, o- und m-Nitranilin in die *Diazochloride*, Methyl-, Dimethyl- und Phenylanilin in die Nitrosoverbindungen verwandelt. $\alpha$- und $\beta$-Naphtylhydrazide gehen mit Nitrosylchlorid in *Diazoimide* über[5]), Phenylhydrazin in Eisessig in *Phenyldiazoimid*[6]).

g) *Verhalten gegen salpetrige Säure.* (Vgl. S. 1294).

$\alpha$) Primäre Amine der Fettreihe geben mit salpetriger Säure meistens die entsprechenden Alkohole,

$$R \cdot NH_2 + NOOH = N_2 + H_2O + R \cdot OH,$$

indem sich die Amingruppe gegen Hydroxyl ersetzt[7]). Als Zwischenprodukte sind wohl Diazoniumverbindungen anzunehmen.

In einigen Fällen treten als Nebenprodukte sekundäre[8]) oder tertiäre[9]) Alkohole auf.

Bei hydrozyklischen Aminen ist eine Ringerweiterung bei der Einwirkung von salpetriger Säure neben dem normalen Verlauf beobachtet worden[10]), z. B. beim Zyklopentylmethylamin. Man kann sich dieselbe etwa in folgender Weise vorstellen[11]):

---

[1]) H. Franzen und F. Zimmermann, B. 40, 2009 (1907).
[2]) W. Solonina, Ж 30, 449 (1898); C. 1898, 888.
[3]) W. A. Tilden und M. Forster, Soc. 1895, I, 489; B. 28, R. 646 (1895).
[4]) W. A. Tilden und B. M. C. Marshall, Soc. 1895, I, 494; B. 28, R. 646 (1895).
[5]) W. A. Tilden und J. H. Millar, P. Ch. S. 1894, 59; B. 29, R. 659.
[6]) W. A. Tilden und J. H. Millar, Soc. 1893, I, 256; B. 26, R. 318.
[7]) Ersatz der Amingruppen durch Hydroxyl mit salpetriger Säure wurde zuerst von Piria beim Asparagin beobachtet. Piria, A. 68, 348 (1848).
[8]) V. Meyer und Forster, B. 9, 535 (1876). — V. Meyer, Barbieri und Forster, B. 10, 132 (1877).
[9]) M. Freund und Lentze, B. 24, 2150 (1891). — M. Freund und F. Schönfeld, B. 24, 3350 (1891).
[10]) N. J. Demjanow, C. 1903, I, 828; C. 1904, I, 1214. — N. J. Demjanow und Luschnikow, Ж 35, 26 (1903). — N. J. Demjanow, Ж 36, 166 (1904); 37, 621 (1905). — O. Wallach, A. 353, 318 (1907). — N. J. Demjanow, B. 40, 4393 (1907).
[11]) Vgl. O. Wallach, A. 353, 318 (1907).

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CH_2\end{array}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot NH_2,\ NO_2H \longrightarrow \begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CH\end{array}\!\!>CH-CH_2+H_2O \quad (N{=}N)$$

Zyklopentylmethylamin

$-N_2$

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CH\end{array}\!\!>CH \overset{2}{-} CH_2 \ (3) \xrightarrow[\text{Aufspreng. d. Bind. 1}]{+H_2O} \begin{array}{l}CH_2-CH_2-CHOH\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CH_2-CH_2-CH_2\end{array}$$

Zyklohexylalkohol

β) Arylamine geben mit salpetriger Säure Diazoverbindungen, die im Abschnitt „Diazo-, Azo- usw. Gruppe“ (S. 813) samt ihren zahlreichen Reaktionen besprochen sind.

Daß ein primäres Arylamin aber unter Umständen mit salpetriger Säure in ein beständiges primäres Nitrosamin übergehen kann, haben G. Heller und A. Sourlis[1]) beim 4-Amino-6-nitroresorzin gezeigt:

$$NO_2\cdot C_6H(OH)(OH)\cdot NH_2 \longrightarrow NO_2\cdot C_6H(OH)(OH)\cdot NH\cdot NO$$

Dieses Nitrosamin wird erst durch rauchende Salzsäure in die Diazoverbindung umgelagert.

γ) Über die charakteristischen Unterschiede, die o-, m- und p-Diamine der aromatischen Reihe gegenüber salpetriger Säure zeigen, vergleiche man S. 822 und 823 der Diazogruppe (2. Bd.).

Ein besonderes Verhalten gegenüber der salpetrigen Säure zeigen die α- und γ-Aminopyridine[2]). Sie lassen sich, in verdünnten Säuren gelöst, überhaupt nicht diazotieren. Vielmehr wirkt salpetrige Säure in solchen Lösungen gar nicht ein. Dagegen lassen sich alle bisher untersuchten Verbindungen dieser Art in konzentrierter Schwefelsäure glatt diazotieren[3]). Nur läßt sich die Diazoverbindung nicht fassen. Gießt man die schwefelsaure Lösung auf Eis, so entwickelt sich sofort Stickstoff, und man erhält quantitativ die entsprechende Oxyverbindung. In einzelnen Fällen wurde festgestellt, daß sich beim Eingießen der Diazolösung in Äthylalkohol ganz analog die Äthoxyverbindung, beim Eingießen in konzentrierte Salzsäurelösung die Chlorverbindung bildet[4]). Einige der untersuchten Aminopyridine reagieren auch in konzentriert salzsaurer Lösung mit Nitriten. Es wird dann bei Zusatz des Nitrits sofort Stickstoff entwickelt und die Aminogruppe glatt durch Chlor ersetzt. Man ersieht aus dem Vorstehenden, daß die Diazoverbindungen aus den α- und γ-Aminopyridinen schon in der Kälte diejenigen Reaktionen zeigen, die die aromatischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösungen eingehen. Nur verlaufen die Reaktionen dort völlig glatt, während sie in der aromatischen Reihe häufig nur als Nebenreaktionen auftreten.

Gegen Amylnitrit verhalten sich die Aminopyridine auch bei Siedehitze völlig indifferent.

Salzsaures β-Aminopyridin läßt sich in ganz normaler Weise in die Diazochloridlösung überführen und kuppeln[5]), ebenso das $\alpha,\alpha^1$-Dimethyl-$\beta,\beta^1$-diaminopyridin[6]) (Diaminolutidin) der Formel

[1]) G. Heller und A. Sourlis, B. 43, 2581 (1910).

[2]) W. Marckwald, B. 27, 1318 (1894); B. 31, 2496 (1898).

[3]) Dagegen lassen sich viele, in verdünnter Säure leicht diazotierbare Amine gerade in konzentrierter Schwefelsäure nicht diazotieren. Vgl. O. N. Witt, B. 42, 2954 (1909) und 2. Bd. S 1136.

[4]) Vgl. A. Claus und H. Howitz, J. pr. 50, 238 (1894); B. 27, R. 732 (1894). — F. Wenzel, M. 15, 453 (1894); B. 27, R. 748 (1894).

[5]) E. Mohr, B. 31, 2495 (1898).

[6]) E. Mohr, B. 33, 1120 (1900).

$$\begin{array}{c} N \\ CH_3 \cdot \langle\ \rangle \cdot CH_3 \\ NH_2 \cdot \ \ \ \ \cdot NH_2 \end{array}$$

Zu den nicht diazotierbaren Aminokörpern gehört auch die Aminostrychninsulfosäure[1]).

δ) Sekundäre Arylamine geben mit salpetriger Säure Nitrosamine[2]) und lassen sich so von den primären Aminen trennen (vgl. S. 1294). Durch Kochen mit Salzsäure wird das sekundäre Arylamin regeneriert, durch Einwirkung rauchender oder alkoholischer Salzsäure in eine Kernnitrosobase umgelagert (vgl. Fischer-Heppsche Umlagerung S. 1264).

Dialkylaniline lassen sich in stark salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure in p-Nitrosobasen überführen[3]). Tertiäre Amine der Fettreihe ersetzen bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Mineralsäure zum Teil ein Alkyl gegen die Nitrosogruppe[4]).

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester aliphatischer Aminosäuren — Bildung von Diazofettsäureestern — ist im Kapitel „Diazogruppe" (2. Bd. S. 848) besprochen.

Es sei erwähnt, daß in verschiedenen Fällen, namentlich von O. Wallach, ganz beständige Nitrite organischer Basen beobachtet worden sind[5]).

Verhalten der aromatischen Diamine gegen salpetrige Säure: S. 1308, 1309.

h) *Verhalten gegen metallorganische Verbindungen*[6]). (Vgl. auch S. 767 Nr. 4, 1026, 1318 Nr. 6.) Primäre und sekundäre Amine reagieren mit Zinkäthyl nach folgenden Gleichungen:

$$2\,R \cdot NH_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (R \cdot NH)_2Zn + 2\,C_2H_6$$
$$2\,R_2NH + Zn(C_2H_5)_2 = (R_2N)_2Zn + 2\,C_2H_6$$

Organomagnesiumhaloide setzen sich äußerst energisch mit primären und sekundären Aminen um[7]). Als Nebenprodukte entstehen Kohlenwasserstoffe:

$$\underset{\text{Äthylamin}}{C_2H_5NH_2} + \underset{\text{Methylmagnesiumjodür}}{CH_3MgJ} = \underset{\text{Äthylaminomagnesiumjodür}}{C_2H_5 \cdot NH \cdot MgJ} + \underset{\text{Methan}}{CH_4}$$

$$\underset{\text{Diäthylamin}}{(C_2H_5)_2NH} + CH_3MgJ = \underset{\text{Diäthylaminomagnesiumjodür}}{(C_2H_5)_2N \cdot MgJ} + CH_4$$

Dieselben Umsetzungen vollziehen sich in der aromatischen Reihe[8]). Man läßt gewöhnlich die ätherische Lösung des Amins in die ätherische Lösung der Organomagnesiumverbindung eintropfen, wobei gute Kühlung sich empfiehlt. Die Aminmagnesiumsalze fallen meistens als weiße Niederschläge aus,

---

[1]) Privatmitteilung von H. Leuchs.

[2]) Geuther, A. 128, 151 (1863). — E. Fischer, A. 199, 308 (1879).

[3]) A. Baeyer und H. Caro, B. 7, 809, 963 (1874). — C. Schraube, B. 8, 616 (1875). — A. Kopp, B. 8, 621 (1875). — C. Wurster, B. 12, 523 (1879).

[4]) V. Meyer-Jacobsons Lehrbuch 2. Aufl. Bd. I S. 345.

[5]) Vgl. z. B. M. van Zande, R. 8, 202 (1889); B. 22, R. 343 (1889). — W. A. Noyes, Am. 15, 539 (1893).

[6]) Frankland, Phil. Mag. I, 15 (1857). — H. Gal, Bl. [2] 39, 582 (1883).

[7]) H. Meunier, C. r. 136, 758 (1903); C. 1903, I, 1024; Bl. [3] 29, 314 (1903); C. 1903, I, 1219.

[8]) Bei stärkerem Erhitzen primärer Amine mit Organomagnesiumsalzen wird auch das zweite „Amidwasserstoffatom" durch einen MgHal-Rest ersetzt: J. J. Sudborough und H. Hibbert, C. 1904, II, 415.

aus denen durch Wasser das Amin regeneriert wird. Sie zeichnen sich durch lebhaftes Additionsvermögen für Kohlendioxyd[1]) und Schwefelkohlenstoff[2]) aus:

$$R \cdot NHMgHal + CO_2 = R \cdot NH \cdot COOMgHal$$
$$R \cdot NHMgHal + CS_2 = R \cdot NH \cdot CSSMgHal$$

Tertiäre Amine addieren sich an Organomagnesiumsalze[3]).

i) *Verhalten gegen 1,2-naphtochinon-4-sulfosaures Natrium.* Von eminenter Reaktionsfähigkeit gegenüber primären Aminen und zu deren Nachweis vorzüglich geeignet ist die von O. N. Witt und H. Kaufmann[4]) entdeckte 1,2-Naphtochinonsulfosäure (4), die in Form ihres Natronsalzes z. B. mit Anilinwasser in ganz verdünnter, neutraler, wässeriger Lösung (bis 1 : 300000) in der Kälte sofort einen feurig-zinnoberroten Niederschlag gibt[5]). Bei der Kondensation tritt der Aminrest an Stelle der $SO_3Na$-Gruppe:

$$C_{10}H_5O(:O)(SO_3Na) + C_6H_5NH_2 = SO_3HNa + C_{10}H_5O(:O)(NH \cdot C_6H_5) \text{ bez. } C_{10}H_5O(\cdot OH)(N \cdot C_6H_5)$$

1,2-naphtochinon-4-sulfosaures Natrium — 4-Phenylamino-1,2-naphtochinon

Auch mit anderen primären Aminen der Benzol- und Naphtalinreihe, ferner mit Aminoazoverbindungen, Phenylendiaminen, Aminophenolen, Aminosulfosäuren und Aminokarbonsäuren tritt die Kondensation ein. Sie vollzieht sich am besten in neutraler oder essigsaurer Lösung, und die Kondensationsprodukte fallen, sofern nicht Gelegenheit zur Bildung löslicher Salze gegeben ist, sofort als sehr schwer lösliche Niederschläge aus.

k) *Verhalten gegen 2,4-Dinitrobrombenzol.* Mit großer Leichtigkeit wirkt das o-, p-Dinitrobrombenzol auf Amine ein, indem sich unter Bromwasserstoffabspaltung das Bromatom gegen den Aminrest austauscht. Aus dem Anilin und seinen Derivaten sind auf diese Weise eine große Zahl von Diphenylaminabkömmlingen erhalten worden. Auch Aminophenole reagieren[6]):

$$\underset{\text{2,4-Dinitrobrombenzol}}{(NO_2)_2C_6H_3 \cdot Br} + \underset{\text{p-Aminophenol}}{H_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH} = \underset{\text{Oxydinitro-diphenylamin}}{(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4OH}$$

l) *Verhalten gegen 2,4-Dinitro-chlorbenzol.* Ebenso wie das Bromderivat tauscht auch das o,p-Dinitrochlorbenzol sein Halogen leicht gegen Anilin- und Aminreste aus.

Bringt man z. B. eine alkoholische Lösung von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit p-Phenylendiamin zusammen, so erstarrt nach einigem Erwärmen die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von rotbraunen Blättchen, die aus Amidodinitrodiphenylamin bestehen[7]).

Um die entstehende Salzsäure, die sonst ein Äquivalent Base binden

---

[1]) J. Houben, B. 37, 3978 (1904). — J. Houben und A. Schottmüller, B. 42, 3731 (1909). — J. Houben, A. Schottmüller und R. Freund, B. 42, 4488 (1909). — J. Houben und R. Freund, B. 42, 4815 (1909).

[2]) J. Houben, B. 39, 3219 Anm. 9 (1906).

[3]) F. Sachs und L. Sachs, B. 37, 3088 (1904). — B. Oddo, C. 1904, II, 836. — W. Tschelinzeff, B. 37, 2081 (1904); C. 1904, II, 181. — B. 37, 4534 (1904).

[4]) O. N. Witt und H. Kaufmann, B. 24, 3163 (1891).

[5]) F. Sachs und M. Craveri, B. 38, 3685 (1905). — Vgl. M. Böniger, B. 27, 95 (1894).

[6]) M. Schöpff, B. 22, 900 (1889).

[7]) R. Nietzki und O. Ernst, B. 23, 1852 (1890).

und der Reaktion entziehen würde, abzusättigen, empfiehlt es sich, ein Äquivalent Natriumacetat zuzusetzen.

m) *Verhalten gegen Pikrylchlorid*[1]. Die Reaktion der Amine mit 2,4,6-Trinitro-1-chlorbenzol oder Pikrylchlorid entspricht den beiden vorigen. Durch seine beträchtliche Löslichkeit schon in kaltem Alkohol ist das Pikrylchlorid vor den Dinitrohalogenbenzolen ausgezeichnet.

Man vergleiche: Verhalten der Amine gegen Chinone S. 1000, Oxydation von p-Diaminen und p-Aminophenolen zu Chinonen S. 930 und 933, von aromatischen Aminen zu Chinonen S. 929.

n) *Verhalten gegen Aldehyde*[2]. Mit den Aldehyden bilden die aliphatischen Amine zunächst offenbar den Aldehydammoniaken (S. 411) analoge Verbindungen. Doch gehen diese leicht unter Wasserabspaltung in N-substituierte Aldehydimide über:

$$R \cdot CHO \xrightarrow{CH_3NH_2} R \cdot CH(OH)NH \cdot CH_3 \longrightarrow R \cdot CH : N \cdot CH_3$$

Mit Anilin und Arylaminen bilden die Aldehyde ganz allgemein die den Aldehydimiden entsprechenden sogenannten Schiffschen Basen:

$$CH_3 \cdot CHO + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} = H_2O + \underset{\text{Äthylidenanilin}}{CH_3CH : N \cdot C_6H_5}$$

Über die Kondensation von aromatischen Aminen mit Aldehyden und Ketonen vgl. auch 2. Bd. S. 359.

Mit Formaldehyd entsteht aus Anilin das Anhydroformaldehydanilin:

$$C_6H_5 : N \begin{matrix} \diagup CH_2 - N \cdot C_6H_5 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - N \cdot C_6H_5 \diagup \end{matrix} CH_2$$

## 3. Reaktionen aromatischer Diamine.

a) Farbenreaktionen.

**1.** Orthodiamine geben in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid oxydiert dunkelrote, rotviolette und ähnliche Färbungen, so das o-Phenylendiamin dunkelrote Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit rubinrote Nadeln von Diamidophenazin abschneiden[3] (Phenazinkondensation).

**2.** Metadiamine lassen sich in schwach mineralsaurer Lösung mit Phenyldiazoniumsalzen zu Chrysoidinen[4] kuppeln, deren „einfach saure" Salze sich mit intensiv gelber Farbe in Wasser lösen, während die auf Zusatz von viel Säure entstehenden „zweifach sauren" Salze karminrote Lösungen liefern (Chrysoidinreaktion). Ist die Parastellung besetzt, so versagt die Reaktion[5].

**3.** Paradiamine ergeben, mit wenig Anilin zusammen durch neutrale Eisenchloridlösung oxydiert, intensiv blaugrüne, beim Kochen in Rot übergehende Färbung (Indaminreaktion)[6].

---

[1]) Turpin, Soc. 59, 714 (1881).

[2]) Vgl. z. B. R. Schiff, A. Sppl. 3, 343 (1864); B. 12, 298 (1879). — W. v. Miller und J. Plöchl, B. 25, 2020 (1892); 27, 1281, 1296 (1894).

[3]) P. Griess, B. 5, 202 (1872). — Salkowski, A. 173, 58 (1874). — C. Rudolph, B. 12, 2211 (1879). — F. Wiesinger, A. 224, 353 (1884). — O. Fischer und E. Hepp, B. 22, 356 (1889) u. a. Autoren.

[4]) Name abgeleitet vom 2,4-Diazoamidobenzolchlorhydrat, welches unter der Bezeichnung Chrysoidin im Handel ist. [5]) O. N. Witt, B. 21, 2420 (11888).

[6]) O. N. Witt, B. 10, 874 (1877); B. 12, 931 (1879). — R. Nietzki, B. 10, 1157 (1877). — B. 16, 464 (1883). — Bindschedler, B. 13, 207 (1880).

Bei höherer Temperatur, d. h. beim Kochen des Paradiamins mit zwei Mol. Anilin oder o-Toluidin und Salzsäure-Kaliumbichromat, erhält man intensive Rot- oder Blaufärbung. Bei Zusatz konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure tritt grüne, beim Verdünnen blau, dann rot werdende Färbung auf, die auf Säurezusatz wieder in grün übergeht (Safraninreaktion)[1])

Gemische von Paradiamin mit Phenolen werden in alkalischer Lösung von Hypochlorit zu dunkelblauen Indophenolfarbstoffen oxydiert (Indophenolreaktion)[2]).

In verdünnter Salzsäure mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid behandelt, geben die Paradiamine karmoisinrote oder violettblaue intensive Färbungen infolge Bildung von Thiodiphenylaminfarbstoffen (Lauthsche Thioninreaktion)[3]).

### b) Andere Reaktionen der Diamine.

**1.** Orthodiamine zeichnen sich vor den Meta- und Paradiaminen durch ihre Fähigkeit zu „Orthokondensationen" aus.

*α*) Mit wasserfreier Ameisen- oder Essigsäure einige Stunden gekocht, liefern sie keine neutralen Acylverbindungen, sondern basische Verbindungen, Anhydrobasen oder Benzimidazole, die aus dem Reaktionsgemisch erst auf Zusatz von Alkali sich abscheiden[4]). Man kann den Vorgang so auffassen, daß sich erst ein Monacetylderivat, aus diesem unter Wasserabspaltung das Imidazol bildet.

$$C_6H_4(NH_2)_2 + HCOOH = H_2O + C_6H_4{<}^{NH \cdot CHO}_{NH_2} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4{<}^{NH}_{N}{>}CH$$

o-Phenylendiamin — Monoformyl-phenylendiamin — Benzimidazol

Diese Benzimidazole destillieren unzersetzt und geben schwerlösliche Pikrate, wodurch sie leicht isoliert werden können. Auch ihre Doppelsalze mit Platin- oder Goldchlorid kristallisieren gut.

Durch Einwirkung organischer Säuren auf gewisse o-Diamino-pyrimidine hat W. Traube das Xanthin und viele diesem verwandte Verbindungen dargestellt[5]).

So läßt sich ganz analog der Bildung des Benzimidazols aus o-Phenylendiamin das 4,5-Diamino-2-imino-uracil durch Kochen mit Ameisensäure glatt in Guanin überführen[6]).

$$\begin{array}{l} NH{-}CO \\ | \quad\;\; | \\ HN{:}C \quad C \cdot NH_2 \\ | \quad\;\; \| \\ NH{-}C \cdot NH_2 \end{array} + HCOOH = \begin{array}{l} NH{-}CO \\ | \quad\;\; | \\ HN{:}C \quad C{-}NH \\ | \quad\;\; \| \qquad\;\; \searrow CH \\ NH{-}C{-}N \nearrow \end{array} + 2H_2O$$

4,5-Diamino-2-imino-uracil — Guanin

*β*) Erhitzt man die Orthodiamine mit Fettsäureanhydriden, so entstehen zunächst Diazylderivate, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Fettsäure in Benzimidazole übergehen[7]):

---

[1]) O. N. Witt, B. 12, 931 (1879).

[2]) O. N. Witt und Koechlin, D.R.P. 15915 (1881).

[3]) Vgl. E. Bamberger, B. 24, 1648 (1891). — A. Bernthsen, A. 230, 73, 211 (1885); A. 251, 1 (1889).

[4]) A. Ladenburg, B. 8, 677 (1875); B. 11, 826 (1878). — Vgl. Hobrecker, B. 5, 920 (1872). — Hübner, A. 208, 278 (1881).

[5]) W. Traube, B. 33, 1371 und 3035 (1900); A. 331, 64 (1904). — Vgl. auch Gabriel und Colman, B. 34, 1234 (1901). [6]) W. Traube, A. 331, 66 (1904).

[7]) Bistrzycki und Hartmann, B. 23, 1045, 1049 (1890). — Bistrzycki und Ulffers, B. 23, 1876 (1892); 25, 1991 (1892).

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NHCOCH_3\\ \diagdown NHCOCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH\diagdown\\ \diagdown N\diagup\!\!\!=\end{matrix}C\cdot CH_3 + CH_3COOH$$

Diacetyl-o-phenylendiamin — μ-Methyl-benzimidazol — Essigsäure

Analog wie die Anhydride verhalten sich die Fettsäurechloride.

γ) Mit Aldehyden liefern die Orthodiamine „Aldehydine", alkylierte Benzimidazole [1]):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2\,R\cdot CHO = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ \diagdown N\diagup\end{matrix}C\cdot R + 2\,H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad -CH_2R$$

Verwendet man bei der Kondensation das Chlorhydrat des Diamins, so wird Salzsäure frei. Dadurch läßt sich die o-Base leicht von der m- und p-Verbindung unterscheiden, indem man z. B. ein wenig des Chlorhydrats mit Benzaldehyd auf 120° erwärmt und prüft, ob Chlorwasserstoff entweicht. Die Methode versagt indessen nicht selten.

Über die Einwirkung der Aldehyde auf Orthodiamine der Pyrimidinreihe vergleiche man W. Traube und W. Nithack [2]).

δ) Völlig analog den Fettsäuren wirkt die salpetrige Säure. Sie erzeugt aus den Orthodiaminen sehr beständige Azimide [3]):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NOOH = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N\diagdown\!\!\diagdown\\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}N + 2\,H_2O$$

o-Phenylendiamin — Benzazimid

Dieselben sind sowohl gegen Erhitzen wie beim Kochen mit Alkali oder Säure beständig.

ε) Mit Phosgen und Thiokarbonylchlorid $CSCl_2$ bilden die Orthodiamine Benzimidazolone bez. zyklische Thioharnstoffabkömmlinge, ähnlich auch mit Schwefelkohlenstoff [4]).

ζ) Phenylsenföl verwandelt die Orthodiamine in zyklische Guanidinderivate.

η) Sehr wichtig ist die Kondensation mit 1,2-Diketonen zu Chinoxalinverbindungen [5]) (vgl. 2. Bd. S. 1001). Zur raschen und glatten Charakterisierung des Orthodiamins wählt man gewöhnlich das Phenanthrenchinon. Noch empfindlicher ist das krokonsaure Kalium [6]). Man kocht das in Alkohol gelöste Diamin mit einer Essiglösung von Phenanthrenchinon kurz auf, worauf sich das entsprechende „Azin" abscheidet. Solche Azine, jedoch nicht alle [7]), färben sich mit konzentrierter Salzsäure dunkelrot.

ϑ) Analog der vorigen verläuft die Kondensation mit Glyoxal, das in Form seiner Sulfitverbindung fein gepulvert in die auf 50—60° erwärmte Lösung

---

[1]) A. Ladenburg, B. 11, 590, 600, 1648 (1878). — O. Hinsberg, B. 19, 2025 (1886); B. 20, 1585 (1887). — O. Hinsberg und Funcke, B. 26, 3092 (1893); B. 27, 2187 (1894).

[2]) W. Traube und W. Nithack, B. 39, 227 (1906).

[3]) A. Ladenburg, B. 9, 219 (1876); B. 17, 147 (1884).

[4]) S. a. O. Fischer, B. 26, 188 (1893).

[5]) O. Hinsberg, A. 237, 327, 342 (1886); B. 20, R. 170; B. 16, 1531 (1883); B. 17, 318 (1884); B. 18, 1228, 2870 (1885); B. 19, 483, 1253 (1886); B. 20, 21, 495 (1887). — T. A. Lawson, B. 18, 2426 (1885).

[6]) R. Nietzki und T. Benckiser, B. 19, 776 (1886). — R. Nietzki, B. 19, 2727 (1886).

[7]) So gibt p-Brom-o-phenylendiamin die Färbung nicht: O. Hinsberg, B. 18, 1228 (1885).

des Orthodiamins eingetragen wird. Bei kräftigem Schütteln ist nach kurzer Zeit alles gelöst. Durch Zusatz von Alkali scheidet man das nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}N=CH\\ \quad\ |\\N=CH\end{cases} + 2\,H_2O$$

entstandene Glyoxalin ab.

**2.** Metadiamine charakterisieren sich

α) durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure[1]). Bei Gegenwart von sehr viel Salzsäure und viel überschüssiger Salpetersäure werden sie in normaler Weise zu Tetrazoverbindungen[2]) diazotiert. Gibt man aber zu der neutralen Lösung des Chlorhydrates des Diamins Natriumnitritlösung, so erhält man braune Amidoazofarbstoffe (Bismarckbraun). Löst man daher m-Phenylendiamin in verdünnter Schwefelsäure und setzt eine Spur Natriumnitrit zu, so entsteht eine gelbe Färbung. Diese Reaktion kann sogar zum Nachweis von salpetriger Säure benutzt werden[3]).

Metadiamine mit besetzter Parastellung wie das Xylendiamin

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ NH_2\cdot & \bigcirc & \cdot CH_3 \\ & NH_2 & \end{matrix}$$

färben sich mit salpetriger Säure zwar gelb, geben aber keine Bismarckbraunfällung. Dagegen lassen sie sich, was sonst bei Metadiaminen nur schwer und unter bestimmten Bedingungen gelingt, mit größter Leichtigkeit diazotieren[4]).

Wie Täuber und Walder[5]) gefunden haben, läßt sich m-Phenylendiamin zu etwa 20 % trotz seiner beiden Amidogruppen zu Mononitroso-m-phenylendiamin nitrosieren, wenn man die Nitritlösung so plötzlich wie möglich in die säurehaltige Diaminlösung einfließen läßt.

β) Mit organischen Säuren, z. B. Ameisen- oder Essigsäure, erhitzt, geben die m-Diamine keine Anhydrobasen, sondern normale Diacylverbindungen.

γ) Mit Aldehyden liefern die m-Diamine den Schiffschen Basen analoge Produkte, jedoch keine „Aldehydine".

δ) Bei der von Lellmann[6]) gefundenen Rhodanammoniumreaktion erhält man aus den Metadiaminen Verbindungen, die mit alkalischer Bleilösung sofort Schwefelblei bilden. Die o-Diamine ergeben bei gleicher Behandlung keine Schwefelbleifällung, dagegen wohl die p-Diamine.

**3.** Paradiamine sind charakterisiert

α) durch ihr Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln wie Kaliumbichromat oder Braunstein und Schwefelsäure. Sie werden dadurch leicht in Chinone übergeführt. Hierüber findet sich Eingehenderes im Kapitel „Chinone" (2. Bd. S. 930, 931).

---

[1]) S. z. B. P. Grieß, B. 19, 317 (1886).
[2]) Die m-Tetrazoverbindungen sind ungewöhnlich explosiv.
[3]) P. Grieß, B. 11, 624 (1878). — Preuße und Tiemann, B. 11, 627 (1878). — W. Williams, B. 14, 1014 (1881); Analyst 6, Nr. 60, 36 (1881).
[4]) O. N. Witt, B. 21, 2420, 2421 (1888).
[5]) E. Täuber und F. Walder, B. 33, 2116 (1900).
[6]) E. Lellmann, A. 228, 248 (1885).

*β*) Mit Rhodanammonium geben die Paradiamine Verbindungen vom Typus

$$C_6H_4\begin{cases} NH \cdot CS \cdot NH_2 \\ NH \cdot CS \cdot NH_2 \end{cases}$$

die beim Erhitzen mit alkalischer Bleilösung sofort geschwärzt werden[1]).

*γ*) Erhitzen mit wasserfreien organischen Fettsäuren führt die p-Diamine in Diazylverbindungen über.

**4.** Perinaphtylendiamine (= 1,8-Naphtylendiamine) verhalten sich sehr ähnlich den o-Diaminen[2]), ja, sie zeigen die Funktionen der Orthoderivate in noch viel ausgeprägterem Maße als diese selbst[3]).

*α*) Mit Fettsäuren liefern sie beim Erhitzen die den Benzimidazolen analogen „Perimidine"[4]).

$$C_{10}H_6\begin{cases}-NH_2\\-NH_2\end{cases} + HCOOH = C_{10}H_6\begin{cases}-N\\-NH\end{cases}\!\!>CH + 2\,H_2O$$

1,8-Naphtylendiamin Ameisensäure Perimidin

Ebenso entsteht mit Benzoesäure das 2-Phenyl-, mit Phenylessigsäure das 2-Benzyl-perimidin.

*β*) Längeres Kochen von Perinaphtylendiamin mit wässeriger Oxalsäure führt zur Perimidin-2-karbonsäure[5]).

$$C_{10}H_6\begin{cases}-N\\-NH\end{cases}\!\!>C \cdot COOH$$

Perimidin-2-karbonsäure

*γ*) Mit Phosgen entsteht peri-Naphthylenharnstoff (I), mit Schwefelkohlenstoff peri-Naphtylenthioharnstoff (II)[6])

$$\text{I}\quad C_{10}H_6\begin{cases}-NH\\-NH\end{cases}\!\!>CO \qquad \text{II}\quad C_{10}H_6\begin{cases}-NH\\-NH\end{cases}\!\!>CS$$

**Überführung von peri-Naphtylendiamin in peri-Naphtylen-Thioharnstoff**[7]). Man löst 5 g des Diamins in 50 ccm absoluten Alkohols und versetzt mit einem Überschuß von Schwefelkohlenstoff (5 g). Beim Stehenlassen des Gemisches bildet sich in zwei bis drei Minuten unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung und Ausscheidung von großen glänzenden blätterigen Kristallen der Thioharnstoff in quantitativer Ausbeute (6 g) und analysenrein. Erhitzt man die Lösung, so bildet sich die Verbindung sofort.

*δ*) Über Umsetzungen mit Rhodanaten, Senfölen, Thionylchlorid, seleniger Säure, Ketonen, Diketonen, Ketonkarbonsäuren und Benzolsulfochlorid vergleiche man die Originalabhandlung[8]).

---

[1]) E. Lellmann, A. 228, 248 (1885); B. 18, R. 326 (1885).

[2]) Vgl. A. Ladenburg, B. 11, 1650 (1878). — O. Hinsberg, B. 22, 861 (1889). — E. Nölting, Ch. Z. 1902, I, 5. — F. Sachs, A. 365, 53 und 135 (1909).

[3]) Vgl. E. Bamberger, B. 20, 241 (1887). — F. Sachs, A. 365, 78 (1909).

[4]) F. Sachs, A. 365, 83 ff. (1909).

[5]) F. Sachs, A. 365, 98, 102 (1909).

[6]) F. Sachs, A. 365, 141 (1909).

[7]) F. Sachs, A. 365, 141 (1909).

[8]) F. Sachs, A. 365, 142—166 (1909).

## C. Eliminierung der Aminogruppe.

### I. *Ersatz der Aminogruppe durch die Diazogruppe.*

Der Ersatz der Aminogruppe durch die Diazogruppe ist im Kapitel „Diazo- und Azogruppe“ (2. Bd. S. 815 ff.) besprochen.

Ebendaselbst ist auch der Ersatz der „Diazogruppe“ und also auch der Aminogruppe durch eine Anzahl anderer Gruppen behandelt.

So findet sich der Ersatz der Diazogruppe

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. durch | Wasserstoff | S. 828 | 8. durch | die Nitrogruppe | S. 839 |
| 2. „ | Oxalkyl oder Oxaryl | S. 830 | 9. „ | „ Nitrosogruppe | S. 840 |
| 3. „ | Hydroxyl | S. 832 | 10. „ | „ Sulfhydrylgruppe | S. 841 |
| 4. „ | Halogene | S. 834 | 11. „ | Schwefel | S. 841 |
| 5. „ | Zyan | S. 838 | 12. „ | den Sulfinsäurerest | S. 841 |
| 6. „ | den Isozyanrest | S. 839 | 13. „ | die Sulfosäuregruppe | S. 842 |
| 7. „ | die Rhodangruppe | S. 839 | 14. „ | den Arylrest | S. 842 |

abgehandelt.

Die Aminogruppe läßt sich durch einige der angeführten Gruppen aber auch auf anderem Wege als über die Diazogruppe ersetzen. Die hauptsächlichsten Fälle sind im Folgenden erwähnt.

### II. *Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff.*

Außer durch Diazotierung und Austausch der Diazogruppe (S. 828) läßt sich die Aminogruppe anscheinend unter bestimmten Bedingungen durch Reduktionsmittel gegen Wasserstoff ersetzen. Darauf deutet die Beobachtung hin, daß bei sehr energischer Reduktion des Nitrobenzols neben Anilin auch Benzol und Ammoniak erhalten wird[1]), was wohl als Austausch der Aminogruppe zunächst gebildeten Anilins gegen Wasserstoff aufzufassen ist:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 \cdot NO_2} \xrightarrow{3H_2} \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 \cdot NH_2} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

### III. *Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl.*

**1.** Hierzu dient die hauptsächlich in der Naphtylaminreihe erprobte Methode H. Th. Bucherers[2]). Man verwandelt das Arylamin durch Erhitzen mit Bisulfit in arylschwefligsaures Natrium, das sich mit Säuren leicht in die entsprechende Hydroxyverbindung umwandeln läßt.

$$R \cdot NH_2 \longrightarrow R \cdot O \cdot SO_2Na \longrightarrow R \cdot OH$$

Alkylaminogruppen lassen sich manchmal noch leichter auf diesem Wege eliminieren als der Ammoniakrest.

**2.** Beim Kochen mit Alkalien spaltet das p-Nitrosodimethylanilin Dimethylamin ab, um in p-Nitrosophenol überzugehen[3]), die Dimethylaminogruppe wird also durch Hydroxyl ersetzt:

$$\underset{\text{p-Nitrosodimethylanilin}}{NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2} \xrightarrow{KOH} \underset{\text{p-Nitrosophenol}}{NO \cdot C_6H_4 \cdot OH} + \underset{\text{Dimethylamin}}{HN(CH_3)_2}$$

---

[1]) Vgl. Scheurer-Kestner, J. 1862, 414.

[2]) Vgl. S. 1220 und die dort unter Fußnote [7]) angeführten Zitate.

[3]) A. Baeyer und Caro, B. 7, 964 (1874).

Ebenso erleidet das p-Nitroso-äthylanilin mit Natronlauge eine ziemlich glatte Spaltung in p-Nitrosophenol und Äthylamin (Ausbeute an Äthylamin 80 % der Theorie)[1], die p-Nitroso-derivate des Monomethyl- und Monäthyl-o-toluidins in Nitrosokresol und Alkylamin[2]).

p-Nitrosoanilin wird durch kochende Natronlauge in Ammoniak und *p-Nitrosophenol* gespalten[3]), p-Nitrosodiphenylamin indessen erst nach stundenlangem Kochen mit konzentrierter Natronlauge in p-Nitrosophenol und Anilin zerlegt[4]).

**3.** Leichter als durch Natronlauge wird das Nitrosodiphenylamin durch verdünnte Schwefelsäure in Nitrosophenol und Anilin gespalten[5]), und namentlich die Nitrosoabkömmlinge der Naphtylaminreihe gehen viel leichter als mit Alkalien mit verdünnter Schwefelsäure in Nitrosonaphtole und Alkylamine über[6]). Hier vollzieht sich also sogar unter dem Einfluß von Säure ein Ersatz der Amino- bez. Alkylaminogruppe durch Hydroxyl.

**4.** Noch bequemer als die p-Nitroso-arylamine spalten sich die 5-Nitroso-alkylanthranilsäuren mit Alkalien in *Nitrososalizylsäuren* und Alkylamin[7]). Diese Spaltung vollzieht sich glatt und quantitativ bereits in der Kälte:

$$C_6H_3(NH \cdot CH_3)(COOH)(NO) \xrightarrow{KOH} C_6H_3(OH)(COOH)(NO) + CH_3NH_2$$

5-Nitroso-methylanthranilsäure — 5-Nitroso-salizylsäure — Methylamin

**5.** Analog den p-Nitrosobasen verhalten sich p- und o-Nitroaniline, indem sie mit Alkalien in p- und o-Nitrophenole und Ammoniak gespalten werden[8]). m-Nitranilin gibt diese Reaktion nicht.

Polynitroaniline, die eine Nitrogruppe in p- oder o-Stellung zur Amingruppe tragen, spalten sich mit Alkalien besonders leicht. So gibt das 2,4,6-Trinitranilin mit Natronlauge Pikrinsäure und Ammoniak:

$$C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3 \xrightarrow{NaOH} C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + NH_3$$

2,4,6-Trinitranilin — Pikrinsäure

**6.** Mit bemerkenswerter Leichtigkeit vollzieht sich beim 1,3,5-Triaminobenzol der Austausch der Aminogruppen gegen Hydroxyl. Schon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure geht das Triamin in Phlorogluzin über:

$$C_6H_3(NH_2)_3 \xrightarrow{3\,H_2O} C_6H_3(OH)_3 + 3\,NH_3$$

[1]) O. Fischer und E. Hepp, B. 19, 2991 (1886).
[2]) M. Ikuta, A. 243, 279 (1887).
[3]) Vgl. O. Fischer und E. Hepp, B. 20, 2474 (1887); 21, 684 (1888).
[4]) M. Ikuta, A. 243, 279 (1887). [5]) M. Ikuta, A. 243, 279 (1887).
[6]) L. Wacker, A. 243, 290 (1887).
[7]) J. Houben und W. Brassert, B. 40, 4739 (1907). — J. Houben, W. Brassert und L. Ettinger, B. 42, 2745 (1909). — J. Houben und E. Kellner, B. 42, 2757 (1909). — Vgl. J. Houben, B. 42, 3188 (1909).
[8]) P. Wagner, B. 7, 76 (1874).

Der Leichtigkeit, mit der sich dieser Austausch vollzieht, entspricht offenbar der rasche Übergang des Phlorogluzins in Amidoresorzin und Diamidophenol beim Stehen mit konzentriertem wässerigen Ammoniak[1]).

### IV. *Ersatz der Aminogruppe durch die Nitrogruppe.*

Als ein solcher Ersatz ist die einfache Oxydation der Aminogruppe zur Nitrogruppe anzusehen. Diese ist im Abschnitt „Oxydation" (2. Bd. S. 106 und 107) behandelt.

### V. *Ersatz der Aminogruppe durch die Nitrosogruppe.*

Diese geschieht außer auf dem Wege über die Diazogruppe (s. oben) am einfachsten durch Oxydation. Hierüber vergleiche man 2. Bd. S. 104 ff.

### VI. *Ersatz der Aminogruppe durch Halogen.*

In der aromatischen Reihe kommt hier hauptsächlich der Weg über die Diazoverbindung (s. oben) in Betracht.

Für den Ersatz der Aminogruppe in aliphatischen Diaminen durch Chlor oder Brom erweist sich die v. Braunsche Methode in einer Anzahl von Fällen brauchbar.

Die **Arbeitsweise** besteht darin, daß man die Diamine dibenzoyliert, die Dibenzoylverbindung mit Phosphorpentachlorid behandelt und so in Benzonitril und Alkylendichloride spaltet, die in geeigneter Weise voneinander getrennt werden[2]).

$$C_6H_5CO \cdot NH(CH_2)_xNH \cdot COC_6H_5 \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5C(Cl):N(CH_2)_xN:C(Cl)C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C \vdots N + Cl(CH_2)_xCl + N \vdots C \cdot C_6H_5.$$

**Überführung von Pentamethylendiamin in 1,5-Dichlorpentan.** Dibenzoylpentamethylendiamin, welches leicht in größeren Mengen aus Piperidin dargestellt werden kann[3]), gibt erst nach längerem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid im kochenden Wasserbade eine gelbe Flüssigkeit. Destilliert man sie unter gewöhnlichem Druck, so geht zuerst Phosphoroxychlorid über; dann steigt die Temperatur langsam auf 180°, und es destilliert unter Zurücklassung eines nicht sehr bedeutenden schwarzen Rückstandes bis 200° ein Gemenge von Benzonitril und Dichlorpentan über. Man gießt das Gesamtdestillat in Wasser, treibt das Öl mit Wasserdampf über, erhitzt zur Verseifung des Benzonitrils mit konzentrierter Salzsäure, treibt wieder mit Wasserdampf ab, trocknet und fraktioniert. Man erhält so in einer Ausbeute, die zwischen 55 und 65% schwankt, konstant bei 176—178° siedendes 1,5-Dichlorpentan.

**Überführung von Heptamethylendiamin in 1,7-Dichlorheptan.** Zur Darstellung des Dibenzoylheptamethylendiamins reduziert man Pimelinsäurenitril mit Natrium und Alkohol[4]), verjagt den Alkohol, verdünnt mit Wasser, äthert aus und schüttelt mit Benzoylchlorid durch. Durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol wird das Benzoylprodukt gereinigt und dann durch vorsichtiges Erwärmen mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid über freier Flamme in das Bis-Imidchlorid verwandelt. Die bräunliche Flüssigkeit wird unter gewöhnlichem Druck destilliert, das entstandene 1,7-Dichlorheptan durch dreistündiges Erhitzen mit der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 120° vom beigemengten Benzonitril befreit und stellt dann, durch Wasserdampfdestillation gereinigt, eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die unter 28 mm Druck konstant bei 120° übergeht. Die Ausbeute beträgt ca. 60% der Theorie.

**Überführung von Heptamethylendiamin in 7-Chlorheptylamin, $Cl \cdot (CH_2)_7 \cdot NH_2$.** Destilliert man Dibenzoylheptamethylendiamin mit Chlorphosphor im Vakuum, so wird neben mit Wasserdampf flüchtigen Produkten (Dichlorheptan und Benzonitril) ein nicht flüchtiges, chlorhaltiges, beim Erkalten zu einer weißen Kristallmasse erstarrendes Öl gebildet, welches keinen

---

[1]) Pollak, M. 14, 401 (1893). — S. a. G. Minunni, B. 21, 1984 (1888). — G. 20, 319; B. 23, R. 488 (1890).

[2]) J. v. Braun und C. Müller, B. 38, 2340 (1905).

[3]) J. v. Braun, B. 37, 3583 (1904). [4]) J. v. Braun, B. 38, 2203 (1905).

ganz scharfen Schmelzpunkt besitzt, sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Äther, fast gar nicht in Ligroin löst, durch Umkristallisieren aus diesen Lösungsmitteln jedoch nicht ganz rein erhalten werden kann. Eine vollständige Reinigung gelingt erst, wenn man den Körper an Chlorkalzium bindet (vgl. S. 1244), die Verbindung durch Wasser zersetzt, den auf Ton getrockneten Kristallbrei in warmem Äther löst und langsam unter Zusatz von Ligroin erkalten läßt. Man erhält so die Benzoylverbindung des Chlorheptylamins. Man erhitzt sie mit der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure fünf Stunden auf 150°, wodurch das Benzoyl vollständig abgespalten wird, filtriert von der Benzoësäure ab und erhält beim Eindampfen das Chlorhydrat des Chlorheptylamins als dunkelgefärbten, nicht kristallisierenden Sirup. Aus dem salzsauren Salze setzt gut gekühlte Kalilauge das 7-Chlorheptylamin als basisch riechendes Öl in Freiheit.

Ganz in der gleichen Weise lassen sich Aminogruppen auf dem eben beschriebenen Wege durch Brom ersetzen, so das Benzoylpiperidin mittels Bromphosphor in 1,5-Dibrompentan verwandeln[1]).

## D. Quantitative Bestimmung der Aminogruppe.

### I. Durch Analyse von Salzen und Doppelsalzen anorganischer Säuren.

**1.** In vielen Fällen geben die Amine schwerlösliche Salze mit anorganischen Säuren, so mit Chrom-, Oxal-, Rhodan-wasserstoffsäure, des öfteren auch mit Jod- (Chlor-, Brom-) wasserstoff, Salpeter- und Schwefelsäure.

Erwähnt ist bereits die Verwendung von Ferrozyanwasserstoffsäure zur Abscheidung und Charakterisierung der Basen sowie die Anwendung von Metaphosphorsäure (2. Bd. S. 1295, 1296).

**2.** Unter den schwerlöslichen Doppelsalzen der Basen spielen zunächst die mit Platinchloridlösung aus der wässerigen oder alkoholischen Lösung der Aminchlorhydrate leicht zu fällenden Verbindungen eine Rolle. Diese sind gewöhnlich nach der Formel $PtCl_4(HCl \cdot NH_2 \cdot R)_2$ zusammengesetzt, scheiden sich aber manchmal mit einem Gehalt von Kristallwasser oder auch Kristallalkohol ab. Auch Diazoverbindungen geben Platindoppelsalze[2]). E. Fischer benutzte das Platinchlorid auch zur Abscheidung und Analyse von Tetrazonen[3]).

**3.** Die Goldchloriddoppelsalze sind namentlich in der Reihe der Alkaloide von Wichtigkeit. Sie entsprechen im allgemeinen der Formel $R \cdot NH_2 \cdot HCl, AuCl_3$, verlieren aber — namentlich beim Umkristallisieren — leicht Chlorwasserstoff, weshalb es sich empfiehlt, dem Kristallisationsmittel etwas Chlorwasserstoff zuzusetzen. Die durch Chlorwasserstoffverlust entstehenden „modifizierten Goldchloriddoppelsalze" entsprechen dem Typus $R \cdot NH_2 \cdot AuCl_3$[4]).

Einzelne dieser Goldchloriddoppelsalze zeichnen sich durch Ätherlöslichkeit aus.

**4.** In der Reihe der Alkaloide lassen sich oft auch gut kristallisierende und isolierbare Ferrichloriddoppelsalze gewinnen[5]). Sie entsprechen der Zusammensetzung $R \cdot NH_2 \cdot HCl, FeCl_3$.

---

[1]) J. v. Braun und A. Steindorf, B. 38, 2338 (1905).

[2]) S. z. B. P. Grieß, A. 137, 52, 63 (1866). — Die Diazo-Platindoppelsalze zeigen eine etwas abweichende Zusammensetzung, z. B. $(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4$.

[3]) E. Fischer, A. 199, 320 (1879).

[4]) Stöhr, J. pr. [2] 45, 37 (1892). — Brandes und Stöhr, J. pr. [2] 52, 504 (1895). — H. Salkowski, B. 31, 780 (1898).

[5]) M. Scholtz, B. pharm. G. 18, 44 (1908); C. 1908, I, 1466.

## II. Durch Analyse von Salzen organischer Säuren oder additionellen Verbindungen.

**1.** Zur Abscheidung schwerlöslicher Salze der Amine dient hier vor allem die Pikrinsäure. Sie hat indessen die Eigenschaft, nicht nur Salze mit Basen, sondern auch schwerlösliche additionelle Verbindungen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Alkoholen usw. zu bilden. Das vermindert unter Umständen ihre Anwendbarkeit zur Trennung der Amine von beigemengten Substanzen.

Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Alkohol bis zu 6% Pikrinsäure auf. Stärkere Lösungen erhält man mit Essigester, aus dem sich anderseits die Pikrate der Basen vollständiger abscheiden[1]).

**Bestimmung der Pikrinsäure.** a) Pikrinsäure kann mit $^1/_{10}$ normalem Barytwasser und Phenolphtalein als Indikator sehr scharf titriert werden. Viel augenfälliger ist aber der mit Lakmoid (von Kahlbaum) zu beobachtende Farbenumschlag von bräunlichgelb in grün. Auf diese Tatsache gründet Küster eine acidimetrische Bestimmung von Pikrinsäureverbindungen, indem er die Pikrinsäurelösung vor und nach Zugabe der Substanzlösung — das ausfallende Pikrat wird abfiltriert — in einem aliquoten Teil titriert[2]).

b) Über kolorimetrische Bestimmung der Pikrinsäure in ihren Verbindungen mit organischen Basen vergleiche man die Originalabhandlung[3]).

**2.** Auch das Trinitrobenzol (1,3,5) liefert mit einer Anzahl von Aminen schön kristallisierende Verbindungen, wenn das Gemisch der beiden Komponenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die Vereinigung findet meist im Verhältnis 1 : 1, bei den Diphenylaminen und Chinolinen im Verhältnis von 2 Mol. Trinitrobenzol zu 1 Mol. Base statt. So wurden z. B. Anilin, Dimethylanilin, o- und p-Toluidin, m-Phenylendiamin, Indol, Skatol, Pyrrol, Bruzin, $\alpha$- und $\beta$-Naphtylamin usw. in Trinitrobenzolverbindungen übergeführt[4]).

Ähnliche Verbindungen wurden mit Trinitrotoluol erhalten[5]).

**3.** Zur Abscheidung und Charakterisierung namentlich aliphatischer Basen sowie von Alkaloiden ist die Pikrolonsäure (1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolon) sehr geeignet[6]):

$$NO_2 \cdot C_6H_4 - N \begin{cases} N = C \cdot CH_3 \\ \quad\quad\; | \\ CO - C = NOOH \end{cases}$$

Pikrolonsäure

Ihre gelb oder rot gefärbten Salze sind meistens schwerlöslicher als die Pikrate[7]) und lassen sich gut kristallisieren.

**4.** Liegt die zu bestimmende Base als Nitrat vor, so kann man die Salpetersäure mit Hilfe von „Nitron" fällen und wägen (s. S. 1191) und aus dem Gewicht des Nitronnitrats die Menge der Base berechnen.

---

[1]) Vgl. Hans Meyer, An. u. Const. org. Verb. 2. Auflage S. 794 (1909).

[2]) F. W. Küster, B. 27, 1101 (1904).

[3]) L. Kutusow, H. 20, 166 (1895); B. 28, R. 346 (1895).

[4]) P. Hepp, A. 215, 356 (1882). — J. J. Sudborough, Soc. 1901, 522. — E. Nölting und E. O. Sommerhoff, B. 39, 76 (1906). — R. Kremann, B. 39, 1022 (1906).

[5]) F. Sachs und P. Steinert, B. 37, 1745 (1904).

[6]) L. Knorr, B. 30, 914 (1897); B. 32, 732, 754 (1899). — L. Knorr und Meyer, B. 38, 3131 (1905). — L. Knorr, Hörlein und Roth, B. 38, 3141 (1905). — A. Windaus und W. Voigt, B. 40, 3693, 3695 (1907). — A. Pictet und G. Court, B. 40, 3775 (1907). — H. L. Wheeler und G. S. Jamieson, C. 1908, I, 1467.

[7]) R. Schmidt und Stützel, B. 41, 1249 (1908).

### III. Durch direkte Titration.

Manche Salze der Amine mit Mineralsäuren lassen sich in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit wässeriger Kalilauge oder Barythydratlösung ebenso titrieren als wenn nur die freie Säure vorhanden wäre[1]). Salze der Fettbasen werden in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Lauge titriert[2]). Als Indikator dient Rosolsäure oder Phenolphtaleïn.

So verhalten sich z. B. Lösungen von Anilin- und Toluidinchlorhydrat gegen Phenolphtaleïn und Kali wie freie Salzsäure, indem Rotfärbung erst eintritt, wenn alle Säure an Alkali gebunden ist. Dieses Verhalten läßt sich sowohl zur Bestimmung des Anilins und Toluidins wie eines Gemenges beider Basen, das natürlich keine dritte Substanz basischen Charakters enthalten darf, verwerten[3]).

Zur Titration der Salze aus Aminoazobenzol mit starken Säuren löst man das Salz in wenig warmem Alkohol, fügt viel heißes Wasser zu und dann, ohne Rücksicht auf die dabei entstandene Fällung von freiem Aminoazokörper, etwas Phenolphtaleïn, worauf man wie üblich titriert. Der Farbenumschlag ist sehr deutlich[4]).

Glyzinester läßt sich recht gut mit $^1/_{10}$ n-Schwefel- oder Salzsäure titrieren, ebenso Biuretbase. Als Indikator dient am besten Koschenille, dann Tropäolin. Äthylorange und Lackmus sind weniger geeignet, ganz unbrauchbar Phenolphtaleïn[5]).

### IV. Mit salpetriger Säure oder Nitrosylchlorid.

1. Primäre Amine der Fettreihe werden durch salpetrige Säure in Alkohol und Stickstoff zerlegt:

$$R \cdot NH_2 + NO_2Na + HCl = R \cdot OH + N_2 + NaCl + H_2O.$$

*Der zur Hälfte aus der Base stammende Stickstoff wird nach Hans Meyer[6]) folgendermaßen bestimmt:*

Die in 15 ccm verdünnter Schwefelsäure oder n-Salzsäure (3 Mol.) gelöste Substanz befindet sich in einem mit dreifach durchbohrtem Korke verschlossenen Kölbchen oder noch besser in einem mit eingeschmolzener Kapillare versehenen Fraktionierkölbchen, dessen Kork einen kleinen Scheidetrichter trägt. Das seitliche Rohr des Fraktionierkölbchens führt bis nahe an den Boden eines zweiten mit kalt gesättigter Ferrosulfatlösung gefüllten Kölbchens durch einen luftdicht schließenden Kork. Dieses zweite Fraktionierkölbchen wird mittels eines entsprechend gebogenen Ansatzrohres an einen Liebigschen Kaliapparat angefügt, der mit einer 3%igen, mit etwa 1 g Soda versetzten Kaliumpermanganatlösung — oder nach Böhmer vielleicht noch besser mit 10—15 ccm einer 12%igen Salpetersäure, in welcher 10 g Chromsäure gelöst sind — gefüllt ist. Der Kaliapparat trägt ein Gasentbindungsrohr, welches, unter Quecksilber mündend, dazu bestimmt ist, in das Meßrohr gesteckt zu werden. Letzteres wird zur Hälfte mit Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,4, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt.

Durch den Apparat streicht ein langsamer Strom von Kohlendioxyd, das man nach Fr. Blau völlig rein und luftfrei aus einer sehr konzentrierten Pottaschelösung vom spezifischen Gewicht 1,45—1,5 durch Eintröpfeln in 50%ige Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,4 erhält.

---

1) N. Menschutkin, B. 16, 316 ff. (1883).
2) N. Menschutkin und Dybowski, Ж 29, 240 (1897).
3) H. v. Pechmann und P. Runge, B. 27, 1693 Anm. (1894).
4) A. Hantzsch und F. Hilscher, B. 41, 1177 (1908).
5) Th. Curtius, B. 37, 1286, 1287 (1904).
6) Hans Meyer, Anleit. z. quant. Best. d. org. Atomgruppen 2. Aufl. S. 129 (1904). — S. a. E. Fischer, A. 340, 177 (1905) und vgl. R. Sachsse und W. Kormann, Fr. 14, 380 (1875). — Euler, A. 330, 287 (1903).

Nachdem alle Luft aus dem Apparate vertrieben ist, setzt man das Meßrohr auf und läßt aus dem Scheidetrichter etwa 3 Mol. Kaliumnitrit einfließen. Die eintretende Stickstoffentwicklung wird ev. durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Vollendung der Reaktion schließlich noch mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser nachgespült.

Das Rohr des Scheidetrichters ist am Ende ausgezogen und aufwärts gebogen. Es reicht bis unter das Niveau der Flüssigkeit und wird vor Beginn des Versuches mit destilliertem Wasser gefüllt.

Nach Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde über Kalilauge, dann noch zwölf Stunden über Ferrosulfatlösung stehen gelassen.

2. Nicht immer erfolgt die Zersetzung der Aminoverbindungen nach vorstehender Methode vollkommen glatt. Außerdem bilden sich aus der salpetrigen Säure rasch relativ große Mengen Stickoxyd, die, da verhältnismäßig wenig Stickstoff vorhanden ist, stören. Daher hat Stanek[1]) das Meyersche Verfahren modifiziert, indem er mit einer Nitrosylchlorid enthaltenden Lösung von Natriumnitrit in rauchender Salzsäure arbeitet.

***Darstellung der Nitrosylchloridlösung.*** *Ein bestimmtes Volumen konzentrierte Salzsäure wird in ein walzenförmiges Glas abgemessen und mit einem Tropftrichter, dessen Röhre bis an den Boden reicht und zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, abgeschlossen. In den Trichter gießt man $^1/_5$ Volumen der angewendeten Salzsäure an 40⁰/₀iger wässeriger Lösung von Natriumnitrit und läßt sie in die Säure tropfen. Es findet energische Gasentwicklung statt und die Lösung färbt sich orangerot. Nach beendigter Reaktion gießt man die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Kochsalz ab und bewahrt sie in einer gut verschlossenen Flasche. Die so bereitete Lösung ist ziemlich beständig; sie entwickelt in der Kälte nur sehr langsam Stickoxyde und läßt sich mehrere Tage lang aufbewahren. Mit kaltem Wasser verdünnt, färbt sie sich grünlich, und das Stickstoffdioxyd entweicht. Mit gesättigter saurer Kochsalzlösung läßt sie sich ohne Zersetzung verdünnen. Man muß daher dafür sorgen, daß die Reaktionsflüssigkeit mit Kochsalz gesättigt ist.*

Durch dieses Reagens werden die Aminosäuren, zu deren Bestimmung die Methode vor allem ausgearbeitet ist, glatt und rasch zerlegt. Die Reaktion ist sicher in einer halben Stunde beendigt. Dabei entstehen nur geringe Mengen Stickoxyd, in keinem Falle mehr als 40—50 ccm.

**Ausführung der Bestimmung** (s. Abb. 29). Der Zersetzungskolben *a*, etwa 80 ccm fassend, ist mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel, in den zwei Röhren eingeschmolzen sind, verschlossen. Die eine Röhre *b* am oberen Ende dient zum Ableiten der Gase, die zweite *c* reicht bis zu zwei Drittel der Höhe des Kolbens herab und ist mit einem doppelt gebohrten Hahn $c^1$ versehen, welcher es ermöglicht, einerseits die Verbindung mit einem Kippschen Kohlensäureapparat, anderseits mit dem Trichter *d* herzustellen. Die Röhre *b* ist mittels eines dickwandigen Kautschukschlauches mit der starkwandigen, nach unten gebogenen Röhre *e* verbunden, die zum Absorber *g* führt und mit einem seitlichen Hahn *f* versehen ist, der in ein mit Wasser gefülltes Becherglas mündet. In den Absorber *g* ist unten eine umgebogene Röhre *h* so eingeschmolzen, daß eine ringförmige Vertiefung entsteht, die mit Quecksilber gefüllt wird. Das Ende der Röhre reicht in einen mit Lauge gefüllten Kolben. Der Absorber geht oben in eine enge Kapillare über, welche mit Bürette verbunden ist. Diese ist mit Wasser gefüllt und unten zur Ausgleichung des Druckes durch einen Kautschukschlauch mit dem Gefäße *k* verbunden; *k* ist zur bequemen Handhabung an einer Schnur aufgehängt, die über Rollen läuft und mit einem Gegengewicht versehen ist. Durch Senken und Heben des Gefäßes wird das Gas in die Bürette übergeführt. Die Bürette ist mit einem Wassermantel versehen, in welchem ein Thermometer hängt. Der Zweiweghahn der Bürette kommuniziert einerseits mit dem Absorber *g*, anderseits mit einem zweiten Absorber *i*, der mit etwa 300 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung in ca. 10⁰/₀iger Alkalilauge gefüllt ist. Der Doppelweghahn des Absorbers erlaubt die Verbindung desselben mit der Bürette (I) oder mit der Außenluft (II) oder auch der Bürette mit der Luft (III).

In den Kolben *a* werden ca. 4—5 g Kochsalz und 25 ccm der Lösung, die 0,05—0,3 g Aminosäure enthält, eingeführt, der Kolben dann mittels des mit Vaselin ein wenig geschmierten Glasstöpsels geschlossen und Kohlendioxyd durchgeleitet.

---

[1]) V. Stanek, H. **46**, 263 (1905).

Nach dem Öffnen der Hähne $c^1$ und $f$ läßt man ca. fünf Minuten Kohlendioxyd hindurchstreichen und prüft dann, ob schon alle Luft verdrängt ist, indem man den Hahn $f$ schließt und in raschem Strome etwa 30 ccm

I. II. III.

Abbildung 29. Apparat zur quantitativen Bestimmung der aliphatischen Aminosäuren nach Stanek.

Gas in den Absorber einläßt; wird alles bis auf ein kleines Bläschen absorbiert, so läßt man aus dem Trichter *d* etwa 40 ccm der Nitrosychloridlösung in den Kolben fließen und unter öfterem Schütteln reagieren. Auf vollständiges Aufhören der Gasentwicklung braucht man nicht zu warten. Man läßt vielmehr nach etwa einer halben Stunde aus dem Trichter *d* gesättigte Kochsalzlösung mit etwas Nitrosylchlorid einfließen, bis das Gas vollkommen verdrängt ist und etwas Flüssigkeit bis zum Absorber gelangt. Dann verbindet man den Absorber *g* mit der Bürette, saugt durch Senken der Füllkugel das Gas in die Bürette und leitet dasselbe sogleich in den zweiten Absorber, der vorher vollständig mit Flüssigkeit gefüllt worden war. In diesem schüttelt man das Gas solange, bis alles Stickoxyd absorbiert ist. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die rote Permanganatlösung an den Glaswänden ihre Farbe in Grün umwandelt, sofern noch eine Spur Stickstoffoxyd vorhanden ist. Eine Füllung des Absorbers reicht für ca. 10 Versuche aus.

Sodann saugt man das Gas wieder in die Bürette, wartet bis die Temperatur des Gases sich ausgeglichen hat und liest sein Volumen nach Ausgleichung des Druckes ab. Da sich der Stickstoff sowohl aus der Aminosäure wie aus dem Nitrosylchlorid abspaltet, entspricht die Hälfte des abgelesenen Volumens dem Stickstoff der Aminosäure.

## V. Durch andere Methoden.

**1.** Primäre Arylamine können durch Zersetzung ihrer Diazoverbindungen quantitativ bestimmt werden. Darüber ist Eingehenderes im Kapitel „Diazogruppe“ (2. Bd. S. 828) gesagt.

**2.** Ebenso findet sich die quantitative Bestimmung des Arylamins durch Kuppelung ihrer Diazoverbindungen mit einem Paarling zu Farbstoffen 2. Bd. S. 827 beschrieben.

**3.** Manche Basen lassen sich direkt mit Salzsäure titrieren. Methylorange oder Kongorot dient als Indikator.

**4.** Über die wichtige Methode von Zerewitinoff vgl. 2. Bd. 767 und ferner Ostromisslensky, B. 41, 3024 (1908) und Zerewitinoff, B. 43, 3595 (1910).

# Tabellarischer Vergleich

zwischen der

## Hydroxylamin-, Nitroso-, Isonitroso- (Oxim-), Nitro-, Amino- und Iminogruppe [1].

**(Die beigefügten Zahlen geben die Seitenzahlen an.)**

Die Tabelle enthält nur die in diesem Werke erwähnten Reaktionen.

---

[1] Vergleiche auch folgende Tabellen: Oxydationsmittel (S. 198), Reduktionsmittel (S. 247), Katalysatoren (S. 308), Kondensationsmittel (S. 373), Aldehyd- und Keton-Reagenzien (S. 486), Vergleich zwischen Aldehyden, Ketonen, Ketenen und Chinonen (S. 1007), Chemische Umsetzungen der Halogengruppe (S. 1130).

| Nr. | Reagens | Hydroxylamingruppe | Nitrosogruppe | |
|---|---|---|---|---|
| | | | aliphatisch | aromatisch |
| 1. | **Aldehyde** | 444, 445 | | |
| 2. | **Alkohol** | | | → NH 219 |
| 3. | **Alkoholate** s. Natrium + Alkohol, Kalilauge, alkoholische | | | → N · N (O) 228, 867 |
| 4. | **Aluminium-Amalgam**<br>*Darstellung* 151 | → $NH_2$ 219 f. | | |
| 5. | **Ammoniak**<br>*Darstellung* 1198 | | | |
| 6. | **Anilin** | | | → · N : N · 869 |
| 7. | **Anlagerung** | | | |
| 8. | **Anodischer Sauerstoff** | → N · N (O) 110 | | |
| 9. | **Arsenige Säure** | | | |
| 10. | **Benzolsulfochlorid + Alkali** | → NO 709 | | |
| 11. | **Bichromat + Schwefelsäure** | → NO 719, 739 | | |
| 12. | **Brom oder Chlor** | → NO 715 | | |
| 13. | **Brom (Chlor) + Alkali** vgl. unterchlorige Säure | | | |
| 14. | **Bromzyan** | | | |
| 15. | **Carosche Säure** | → NO 706, 719, 737 f. | → $NO_2$ 111 | → $NO_2$ 112, 723 |
| 16. | **Chlorkalk** vgl. unterchlorige Säure | | | |
| 17. | **Chlorkohlensäure-Ester** | | | |
| 18. | **Chlorzinkammoniak**<br>*Darstellung* 1217. | | | |
| 19. | **Chromsäure + Eisessig** | → NO 107, → N : N (O) 110 | Pseudonitrole → $NO_2$ 111 | |
| 20. | **Desmotropie** | | Vgl. 717 f. | |
| 21. | **Diazomethan**<br>*Darstellung* 340. | | | Addition 724 |
| 22. | **Dimethylsulfat** | | | |
| 23. | **Dinitrobrombenzol** | | | |
| 24. | **Dinitrochlorbenzol** | | | |

| Isonitrosogruppe (Oximgruppe) | Nitrogruppe | | Salpetersäureester | Aminogruppe | Iminogruppe | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | aliphatisch | aromatisch | | | | |
| | Kondensat. 1184 | Kondensation 1185 | | 359, 411, 1226, 1296, 1306, 1308 f. | Vgl. 359 | 1. |
| | | $\rightarrow NH_2$ 219 Nitrosamin | | $N\langle{N \atop N}$ (N=N) $\rightarrow \cdot NH_2$ 1258 f. | Vgl. 1258 | 2. |
| $\rightarrow NH_2$ 196 f. | | $\rightarrow N \cdot N$ 227 f., 867 (N–O–N) | | | | 3. |
| (:NOH) $\rightarrow$ CH $\cdot NH_2$ 223 | $\rightarrow NH \cdot OH$ 221, 222, 223 f., 708 $\rightarrow NH_2$ 223, $\rightarrow NOH$ 222 | $\rightarrow NOH$ 222 | | | | 4. |
| | | $\rightarrow NH_2$ 1193 | | Hal $\rightarrow NH_2$ 1201 f. Anlag. an unges. Verbindg. $\rightarrow NH_2$ 1225 ff., 1231 f. | $R\langle{CO \atop CO}\rangle O \rightarrow R\langle{CO \atop CO}\rangle NH$ 1225 | 5. |
| | | $\rightarrow NH_2$ 219 Nitrosamin | | | | 6. |
| | | 1173, 1185 | | 1267 f. | 1267 f. | 7. |
| eudonitr. 112, 712 | | | | | $NH \cdot NH \rightarrow N:N$ 116 | 8. |
| | | $\rightarrow N \cdot N$ 229 (N–O–N) | | | | 9. |
| | | | | | | 10. |
| $\rightarrow N:N$ 111 | | | | | | 11. |
| $\rightarrow NO$ 709 | 1178 | | | $\rightarrow NHCl \rightarrow NCl_2$ 1282 ff. | $\rightarrow NCl$ 1282 ff. | 12. |
| | | | | $R \cdot CONH_2 \rightarrow R \cdot NH_2$ 1248 ff. | | 13. |
| | | | | $(R, R_1, R_2)N \rightarrow N(H, R_1, R_2)$ R = Alkyl 1236 f. | | 14. |
| $\rightarrow NO_2$ 112 | | | | $\rightarrow NO$ 735, $\rightarrow NO_2$ 106 | | 15. |
| $\rightarrow$ Peroxyd 109 | | | | | | 16. |
| | | | | Karbäthoxylierung 1275 f. | | 17. |
| | | | | $OH \rightarrow NH_2$ 1217 ff. | | 18. |
| | | | | | $\rightarrow \cdot N \vdots N$ 114, 116, 117 | 19. |
| | | | | | | 20. |
| | | | | | | 21. |
| | | | | Alkylierung 1268 | | 22. |
| | | | | 1305 | | 23. |
| | | | | 1305 | | 24. |

| Nr. | Reagens | Hydroxylamingruppe | Nitrosogruppe | |
|---|---|---|---|---|
| | | | aliphatisch | aromatisch |
| 25. | **Eisenfeile** | | | |
| 26. | **Eisen + Alkali (oder + Barythydrat)** 213 f. | | | |
| 27. | **Eisen + Säure** 212 f. | | | |
| 28. | **Eisenchlorid** | → NO 107, 721, 737 f., 740; → $NO_2$ 722 | | → $NO_2$ 722 |
| 29. | **Elektrolyse** s. kathod. Wasserstoff und anod. Sauerstoff | | | |
| 30. | **Erwärmung + Abkühlung** 216 | | Polymerisation bez. Depolymerisation 716, 722 | |
| 31. | **Farbenreaktionen** | | 746 | 746 |
| 32. | **Ferrizyankalium** | | | → $NO_2$ 111, → NOOH 112 |
| 33. | **Ferrosalze**<br>*Wirkung* 214 | | | |
| 34. | **Formaldehyd** | | | → N·N 228<br>⟍O⟋ |
| 35. | **Hydrazoverbindungen** | | | → ·N:N· 869 |
| 36. | **Hydrazin** | | | → $NH_2$ 216 |
| 37. | **Hydroschweflige Säure** s. Natriumhydrosulfit<br>*Darstellung* 154. | | | |
| 38. | **Hydroxylamin**<br>in alkalischer Lösung<br>in alkoholischer Lösung | → $NH_2$ 220 | → NHOH 223 | → Antidiazotate 724<br>vgl. 734, 736 |
| 39. | **Hypochlorit** (alkal. Lösung) vgl. unterchlorige Säure | | | |
| 40. | **Jodalkyl** | | | |
| 41. | **Jodwasserstoff**<br>*Eigenschaften usw.* 135 | → $NH_2$ 220 | | |
| 42. | **Isomerie** vgl. auch Kalilauge | | | Nitrosamin → Antidiazotat 730 f. |
| 43. | **Kalilauge**<br>„ **alkoholische** | | Desmotropie 717<br>Nitrosolsäuren 713 | → N:N 731<br>→ N·N 228<br>⟍O⟋ |
| 44. | **Kaliumsulfhydrat** | | → NHOH 223 | |
| 45. | **Karbolsäure** | | | |
| 46. | **Kathodischer Wasserstoff** | | | |
| 47. | **Kiese, Glanze, Blenden + Natronlauge** | | | |
| 48. | **Kupfer** 215 (+ Sauerstoff) | | | |
| 49. | **Licht** | | | |

| Isonitroso-gruppe (Oximgruppe) | Nitrogruppe aliphatisch | Nitrogruppe aromatisch | Salpeter-säurerster | Aminogruppe | Iminogruppe | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | → N : N 231 | | | | 25. |
| | | → N · N 229. → $NH_2$ 213 f., 217. → N : N 231 (N · N mit O) | | | | 26. |
| | → $NH_2$ 217 | → $NH_2$ 212 f. | | → Phenazin 75 | NH · NH → N : N 116 | 27. |
| | | | | | | 28. |
| | | | | | | 29. |
| | | Vgl. 216 f. | | | | 30. |
| 09, 746, 1177 | | 1174 | | 1298 f. | 1298 | 31. |
| → NO 720 | | | | | | 32. |
| | | → $NH_2$ 214 | | | | 33. |
| | | | | | | 34. |
| | | → N · N 230 (mit O) | | | | 35. |
| | | → $NH_2$ 216. $(NO_2)_2$ → $NO_2 \cdot NH_2$ 216 | | | | 36. |
| | | | | | | 37. |
| | → NHOH 223, 1192 | → $NH_2$ 1199 | | → NOH 20 | | 38. |
| → NO 722 | | | | → NCl 52 | | 39. |
| | | | | Alkylier. 1267 f. | Alkylier. 1267 f. | 40. |
| | | | | | | 41. |
| | | | | | | 42. |
| | 1175 | → $NH_2$ 1187 → N—N 227 f., 1182 (mit O) | | | | 43. |
| | → NHOH 223 | | | | | 44. |
| | | → $NH_2$ 1194 | | | | 45. |
| → $NH_2$ 198 | → NHOH → $NH_2$ 221, 738 | → $NH_2$ 226 → N · N 229 (mit O) → N : N 231 → NH · NH 232 | | | | 46. |
| | | → N · N 229 (mit O) | | | | 47. |
| | | → $NH_2$ 215 | | → Aldehyd 17 | | 48. |
| | → NO 227 | → NO 227, 741, 742, 1188 → NHOH → $NH_2$ 1182 | | | | 49. |

| Nr. | Reagens | Hydroxylamingruppe | Nitrosogruppe | |
|---|---|---|---|---|
| | | | aliphatisch | aromatisch |
| 50. | Liebermannsche Reaktion *Beschreibung* 719 | | ja 746 | ja 746 |
| 51. | Metalle siehe die einzelnen Metalle | | | |
| 52. | Methylen-Verbindungen | | | Nitrosamin → Kondensation 729 |
| 53. | Naphtochinon-sulfos. Na | | | |
| 54. | Natrium + Alkohol s. auch Nr. 3 | → $NH_2$ 196, 197, 220 | | |
| 55. | Natriumalkoholat s. Natrium + Alkohol | | | |
| 56. | Natriumamalgam | → $NH_2$ 220 | | |
| 57. | Natriumamalgam + Aluminiumsulfat | | | |
| 58. | Natriumamid *Darstellung* 1050 | | | |
| 59. | Natriumdisulfid | | | |
| 60. | Natriumformiat + Natriumbisulfit 216 | | | |
| 61. | Natriumhydrosulfit *Darstellung, Wirkungswert* 154 | | | → $NH_2$ 216 |
| 62. | Nickel 215 | | | |
| 63. | Nitron *Bestimmung der Nitrogruppe* 1191 | | | |
| 64. | Nitrosyldichlorid (bromid) | | Vgl. 710 | Vgl. 720 |
| 65. | Oxydation | → NO 107 | 718 f. | |
| 66. | Perhydrol s. Wasserstoffsuperoxyd | | | |
| 67. | Permanganat | | → $NO_2$ 111 | → $NO_2$ 111 |
| 68. | Phenylhydrazin *Darstellung* 234 *Wirkung* 216 | | Quantitative 745 | → $NH_2$ 216<br>→ N · N 228 (\O/)<br>Bestimmung 743 |
| 69. | Phosphor (rot) | | | |
| 70. | Phosphorpentachlorid | | | |
| 71. | Phtalimidkalium *Darstellung* 1206 | | | |
| 72. | Polymerie | | Vgl. 716 f., 724 | Vgl. 722 |

| Isonitroso-gruppe (Oximgruppe) | Nitrogruppe | | Salpetersäureester | Aminogruppe | Iminogruppe | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | aliphatisch | aromatisch | | | | |
| [n]ein 746 | | | ja 746 | | | 50. |
| | | | | | | 51. |
| | | | | | | 52. |
| | | | | 1305 | | 53. |
| → $NH_2$ 220 | | | | | | 54. |
| | | | | | | 55. |
| → $NH_2$ 196, 222 | → NHOH 221<br>→ NOH 221 | → N · N 229 (·N·O·N· bridge). → N : N 230.<br>→ $NH_2$ 216, 244. → N : N 230 | | | | 56. |
| | → NHOH 221 | | | | | 57. |
| | | | | H → $NH_2$ 1200<br>· $HSO_3$ → $NH_2$ 1224 | | 58. |
| | | → $NH_2$ 210. → N · N (·N·O·N· bridge) und N : N 230 | | | | 59. |
| | | → $NH_2$ 216 | | | | 60. |
| | → $NH_2$ 218 | → 216, 218 | | | | 61. |
| | → $NH_2$ 215 | → $NH_2$ 215 | | | | 62. |
| | | | | | | 63. |
| | $:C(NO_2)_2 \rightarrow :C\langle{}^{NO_2}_{NO}$ 711 | | | → R · N : N · Cl → R · Cl + $N_2$ 1301 | | 64. |
| → Peroxyd 106 | | | | 106 f., 1167 | | 65. |
| | | | | | | 66. |
| → NO 741.<br>→ NOOH 112 | | | | → · N : N · 77.<br>→ NO → $NO_2$ 106 | → N 115 | 67. |
| 746 | | → NHOH 225.<br>→ $NH_2$ 216.<br>Quantitative Bestimmung 1190 | Vgl. 745 f. | | | 68. |
| | | → $NH_2$ 217 | | | | 69. |
| | | | | Alk, · C(: NAlk) · Cl → Alk, C : N 1242 | | 70. |
| | | | | Hal → $NH_2$ 1206 f. | | 71. |
| 1181 | | | | | | 72. |

| Nr. | Reagens | Hydroxylamingruppe | Nitrosogruppe | |
|---|---|---|---|---|
| | | | aliphatisch | aromatisch |
| 73. | **Primäre Amine, aromatische** | | | → Azokörper 723 |
| 74. | **Quecksilberoxyd** | → 107, 710 | | |
| 75. | **Reduktion** vgl. d. Reagenzien | → $NH_2$ 219 f. | Nitrosamin → sek. Base 726 → Hydrazin 726 | Nitrosamin → Hydrazin 729 |
| 76. | **Rhodankalium** | | | |
| 77. | **Salpetersäure** | | → $NO_2$ 1169 | → $NO_2$ 111, 1171 |
| 78. | **Salpetrige Säure** | Vgl. 733 | Vgl. 711, Nitrosamine 725, 727. Vgl. 730, 732, 1180 f. | Vgl. 734, 735 |
| 79. | **Salzbildung** Chlorkalk (+ Säure) | | | |
| 80. | **Salzsäure** konz. in wäßriger Lösg. " " " Alkohol oder Äther | | Nitrosamin → sek. Base 219, 726 | Nitrosamin → sek. Base 219, 728 Wandrg. der NO-Gr. in den Kern 728 |
| 81. | **Sauerstoff** siehe anodischen Sauerstoff und Kupfer | | | |
| 82. | **Säureanhydride** | | | |
| 83. | **Säuren** | | | |
| 84. | **Schwefelalkali** s. a. Schwefelnatrium und -ammonium, Kaliumsulfhydrat | | | |
| 85. | **Schwefelammon** | | | |
| 86. | **Schwefelmetalle** s. a. Schwefelnatrium, -kalium, -ammonium, Kaliumsulfhydrat, Natriumdisulfid, Glanze, Kiese, Blenden | | | |
| 87. | **Schwefelnatrium** Darstellung 210 | | | |
| 88. | **Schwefelsäure,** konzentriert " rauchend | | | Polymerisation 724 |
| 89. | **Schweflige Säure** s. Natriumformiat | | | |
| 90. | **Schwefelsesquioxyd** $S_2O_3$ | | | |
| 91. | **Schwefelwasserstoff** | | | |
| 92. | **Silbernitrit** | | | |

| Isonitrosogruppe (Oximgruppe) | Nitrogruppe aliphatisch | Nitrogruppe aromatisch | Salpetersäureester | Aminogruppe | Iminogruppe | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 73. |
| | | | | | → N 114 | 74. |
| | → NOH 222<br>→ NHOH 223 f. | → N · N 1182 (\O/)<br>→ NHOH 1182<br>→ $NH_2$ 1182 f.<br>→ NO 1182 | | | | 75. |
| | | | | · COOH →<br>· $CONH_2$ 1223 | | 76. |
| → $NO_2$ 112 | | | | → $NO_2$ 1170 | → N 1167<br>→ NO 1169 | 77. |
| | → NOH 1180<br>→ NO 1180 | | | 1294, 1302 f. | 1294, 1302 f.<br>→ N · NO 725, 727<br>→ N : N 114, 116 | 78. |
| | 1172 | 1178 f. | | → NHCl 1285 →<br>$NCl_2$ 1286 | | 79. |
| | → NHOH 1178, 1192 | 1177, 1192 | | | | 80. |
| | | | | | | 81. |
| | | | | Acylierung 1271 ff. | Acylierung 1271 ff. | 82. |
| | | | | Acylierung 1271 ff. | Acylierung 1271 ff. | 83. |
| | | → $NH_2$ 210<br>→ N : N 229 (\O/) | | | | 84. |
| | | → $NH_2$ 207 f. 1193. $(NO_2)_2$<br>→ $NO_2 \cdot NH_2$ 209 f.<br>→ NHOH 224<br>→ NOOH → NOH 222 | | | | 85. |
| | | → N : N 229 (\O/) | | | | 86. |
| :NO<br>:$NO_2$ → : C<NHOH<br>NHOH<br>223 | | → N · N 229. → $NH_2$ 210 (\O/) | | | | 87. |
| | → NHOH 1177 | → NO 736 | | Vgl. 60 | | 88. |
| | | | | | | 89. |
| | | → NHOH 225 | | | | 90. |
| | | → $NH_2$ 244 (vgl. 222, 244) | | | | 91. |
| | Vgl. 713 | | | | | 92. |

| Nr. | Reagens | Hydroxylamingruppe | Nitrosogruppe | |
|---|---|---|---|---|
| | | | aliphatisch | aromatisch |
| 93. | Stickoxyd | | | → Diazoniumnitrat 725 |
| 94. | Stickstoffdioxyd | | Vgl. 714 | Vgl. 720 |
| 95. | Stickstofftetroxyd | | Vgl. 710 | Pseudonitrole → $(NO_2)_2$ 111 |
| 96. | Stickstofftrioxyd | | Vgl. 710 | |
| 97. | Sulfomonopersäure siehe Carosche Säure | | | |
| 98. | Titansulfat, Titanchlorid 216 | | | → $NH_2$ 217 |
| 99. | Traubenzucker + Alkali | | | |
| 100. | Unterchlorige Säure vgl. Chlorkalk | | | |
| 101. | Wasserstoff s. Kathodischer Wasserstoff | | | |
| 102. | Wasserstoffsuperoxyd | → · N · N 76 ╲O╱ | → $NO_2$ 718 | |
| 103. | Zinkalkyl | | | |
| 104. | Zinkalkyl-Jodidlösung | | | |
| 105. | Zink + Säure 211f. | → $NH_2$ 220 | $R_2N \cdot NO$ → $R_2NH$ 219 | |
| 106. | Zinksalze | | | |
| 107. | Zinkstaub + Alkali 213 *Wertbestimmung* 213 | | | |
| 108. | Zinkstaub + Ammoniak | NHOH → NOH 225 | | |
| 109. | Zinkstaub + Eisessig | → NO 721 | $R_2N$. NO → $R_2N \cdot NH_2$ 218f. → $NH_2$ 718 | |
| 110. | Zinkstaub + Salmiak | | | |
| 111. | Zinkstaub + Schwefelsäure | | | |
| 112. | Zinkstaub + Wasser | | | |
| 113. | Zinnchlorür + NaOH | | | |
| 114. | Zinnchlorür + HCl *Bestimmung der Nitrogruppe* 211, 1189f. | | | |
| 115. | Zinn + Säure 211f. | | $R_2N \cdot NO$ → $R_2NH$ 219 | |
| 116. | Zinnoxydulnatrium | | | |

| Isonitrosogruppe (Oximgruppe) | Nitrogruppe | | Salpetersäureester | Aminogruppe | Iminogruppe | Nr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | aliphatisch | aromatisch | | | | |
| | 1181 | | | | | 93. |
| → Pseudonitrole 712 | | Vgl. 720 | | | | 94. |
| → NO 109<br>→ $NO_2$ 111 | | | | | | 95. |
| | | | | | | 96. |
| | | | | | | 97. |
| | | → $NH_2$ 217, 1190 | | | | 98. |
| | | → NHOH 225 | | | | 99. |
| → Peroxyd 109<br>→ NO 722 | | | | Alk, $Alk_1$, $Alk_2$ >N →<br>$Alk_1$, $Alk_2$ >N · Cl 1247<br>→ NCl 52 | | 100. |
| | | | | | | 101. |
| | | | | Vgl. 52 | | 102. |
| | → NHOH 1181 | | | 1304 | 1304 | 103. |
| | → $NH_2$ 1181 f. | → $NH_2$ 1181 f. | | | | 104. |
| | → $NH_2OH$ 222 | → $NH_2$ 210 | | | | 105. |
| | | → $NH_2$ 215 | | | | 106. |
| | → NOH 221 f. | → N:N 230. $2NO_2$<br>→ NH · NH 232 | | | | 107. |
| | | → NHOH 225 | | | | 108. |
| → $NH_2$ 197 | → $NH_2$ 218<br>→ NHOH 222 | → NHOH 721, 737, 739, 740<br>→ NHO → $NH_2$ 218 | | | | 109. |
| | | → NHOH 737, 740 | | | | 110. |
| | | → NHOH 225<br>→ NO 227 | | | | 111. |
| | → NHOH 221, 223 | → NHOH 223, 224 | | | | 112. |
| | | → NHOH 224 | | | | 113. |
| → $NH_2OH$ 221<br>→ $NH_2$ 197 | → NHOH 221<br>→ $NH_2$ 215, 221<br>→ NOH 221, 1178<br>$C(NO_2)$ → CO 221 | → N · N 230<br>\O/ | | | | 114. |
| | → $NH_2OH$ 222 | | | | | 115. |
| | | → N : N 230 f.<br>→ NHOH 224 | | | | 116. |

Th. Weyl.

# Kalorimetrie organischer Verbindungen

bearbeitet von

**Dr. W. Glikin** in Berlin-Pankow.

(Mit 10 Abbildungen.)

Die zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Körper angewandten Methoden beruhen auf drei verschiedenen Prinzipien:

1. Verbrennung in einem Sauerstoffstrom unter gewöhnlichem Druck;
2. Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff;
3. Verbrennung im Sauerstoffstrome bei einem Druck von 25 und mehr Atmosphären.

Die erste Methode: Verbrennung im Sauerstoffstrome unter gewöhnlichem Druck, ist zuerst von Dulong begründet und von Favre und Silbermann verbessert worden. Letztere gaben dem Apparat seine typische Form; Berthelot[1]) ersetzte den metallenen Apparat durch einen gläsernen, der eine bessere Beobachtung der Vorgänge im Innern gestattet. Um eine vollständige und regelmäßige Verbrennung zu erzielen, konstruierte Thomsen[2]) einen sogenannten „Universalbrenner". Da aber durch die Wirkung des Universalbrenners in das Kalorimeter eine gewisse Wärmemenge eingeführt wird, die um so größer ist, je länger die Wirkung des Stromes und je stärker dieser ist, so kann seine Methode nicht als einwandfrei betrachtet werden. In allen Fällen, wo Thomsen seinen Universalbrenner nicht benutzte, stimmen seine Werte mit denen von Berthelot und von Stohmann gut überein.

Die zweite Methode: Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff, brachte zuerst L. Thompson in Vorschlag. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff durch Zerlegung des der Substanz beigemengten chlorsauren Kalis gewonnen wird, das beim Erhitzen seinen Sauerstoff abgibt und sich in Chlorkalium verwandelt. Dieser Methode bediente sich Frankland[3]) bei der Bestimmung der Verbrennungswärme der menschlichen Nahrungsmittel. Die so erhaltenen Werte waren jedoch unsicher. Später hat Stohmann[4]) den Apparat und die Methode modifiziert und eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, die mit anderweitig

---

[1]) Berthelot, Louguinine, Sur la mesure de chaleur de combustion des matieres organiques, A. ch. (5) 27, 347 (1882).
[2]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen B. 4, 15.
[3]) Frankland, Phil. Mag. (4) 32, 182.
[4]) Stohmann, Eine kalorimetrische Methode. Z. ang. 19, 115 (1879).

ausgeführten gut übereinstimmten. Die neueren Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß alle Zahlen durch einen Fehler in der Konstantenbestimmung um 1,40—1,77 % zu niedrig gefunden worden sind.

Die dritte Methode: die Verbrennung im Sauerstoffstrome bei einem Druck von 25 und mehr Atmosphären, wird auch Verpuffungsmethode genannt.

Diese Art der Brennwertbestimmung ist zuerst von Andrews[1]) angewendet worden, um manche Übelstände der früheren Methoden zu beseitigen. Sie besteht darin, daß man den zu verbrennenden Stoff mit einem Überschuß von Sauerstoff in ein widerstandsfähiges Gefäß bringt und daselbst entzündet. Die Verbrennung geht dann plötzlich vonstatten und wird in kürzester Zeit beendet. Das Verfahren in dieser Form ließ sich nur auf Gase und leicht flüchtige Stoffe anwenden. Diese Methode ist weiter von Berthelot[2]) entwickelt worden. Er konstruierte die von ihm genannte kalorimetrische Bombe, in der man Bestimmungen der Brennwärme von Substanzen sowohl gasförmigen wie flüssigen und festen ausführen kann. Die Verbrennung der Substanz geschieht in überschüssigem Sauerstoff unter einem Druck von 25 und mehr Atmosphären fast momentan.

Die Ergebnisse sind insofern verschieden von den nach der älteren Methode gewonnenen, als der äußere Druck keinen Einfluß auf die Verbrennungswärme hat. In folgendem wird nur von dieser Methode, als der genauesten und bequemsten, die Rede sein.

## I. Die Verpuffungsmethode.

### 1. Wärmeeinheit.

Unter Wärmeeinheit oder Kalorie versteht man den hundertsten Teil jener Wärmemenge, die 1 kg Wasser vom Schmelzpunkte des Eises bis zum normalen Siedepunkt des Wassers erhitzt.

Nach einer anderen Definition ist die Kalorie diejenige Wärmemenge, die von der Gewichtseinheit des Wassers absorbiert wird, indem sich diese von 0° auf 1° erwärmt. Je nachdem die Masse nach Kilogramm oder Gramm gemessen wird, unterscheidet man große (Kilogramm-)Kalorien und kleine (Gramm-) Kalorien. Die erstere wird abgekürzt mit Cal., die letztere mit cal. bezeichnet.

Diese Kalorie wird auch mittlere oder Bunsensche Kalorie genannt, weil Bunsen die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100 = 1 gesetzt hat.

Mit Rücksicht darauf, daß das Mischungskalorimeter sich betauen und aus der Umgebung rasch Wärme aufnehmen würde, wenn man diesem die Temperatur 0° gibt, schlug Warburg vor, einen der Zimmertemperatur naheliegenden Wärmegrad zu wählen, nämlich 15° C — eine Temperatur, bei der

---

[1]) Andrews, Über die Wärmeentwicklung bei Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und Chlor. Pogg. Ann. 75, 27 (1845).

[2]) Berthelot et Vieille, Nouvelle methode pour mesurer la chaleur de combustion du charbon et des composés organiques. A. ch. (6) 6, 546 (1885); Sur les chaleurs de combustion et de formation des carbures d'hydrogene solides (6) 10, 433 (1887); Berthelot et Recoura, Sur la mesure des chaleurs de combustion A. ch. (6) 13, 289 (1888).

auch die meisten Wärmemessungen ausgeführt werden. Als Fünfzehngradkalorie (die auch Regnaultsche genannt wird) bezeichnet also Warburg jene Wärmemenge, die 1 g Wasser von 14,5 ⁰ auf 15,5 ⁰ (Wasserstoffthermometer) erwärmt. Die Bunsensche Kalorie wird als gleich groß mit der Regnaultschen angesehen.

Die Kalorie kann auf die allgemeinen Masseneinheiten zurückgeführt werden, indem man sie als Äquivalent einer gewissen mechanischen Arbeit betrachtet, die durch 426 Kilogrammeter gemessen wird. Als Einheit der Arbeit (Energie) gilt das $10^7$ Erg.; 1 Watt $= 10^7$ Erg. pro Sekunde, 1 kgm $=$ $10^5\,981$ Erg.; folglich ist 1 Watt $= \frac{10^7}{10^5\,981} = 0{,}1019$ kgm. Nun beträgt die zur Erhöhung von 1 kg Wasser um $1^0$ notwendige Arbeitsmenge 426 kgm, oder 426 kgm Arbeit erzeugen 1000 g Kalorien, also 0,1019 kgm $=$ 1 Watt werden demnach $\frac{1000\ 0{,}1019}{426} = 0{,}2392$ g Kalorien erzeugen.

## 2. Der Untersuchungsraum.

Zur Ausführung kalorimetrischer Untersuchungen ist ein Raum erforderlich, dessen Temperatur von den Schwankungen der Außentemperatur so wenig wie möglich beeinflußt wird und dessen Wärme während der kalten Jahreszeit beliebig geregelt und gleichmäßig erhalten werden kann. Der Arbeitsraum muß von den Außenräumen durch eine Wand von der Dicke eines Ziegels getrennt und von großen mit Doppelrahmen versehenen, nach Norden gelegenen Fenstern erleuchtet sein. Bei südlicher Lage der Fenster ist eine konstante Temperatur viel schwerer zu erreichen. Im Raume zwischen den Doppelrahmen muß ein Thermostat oder eine Reihe Gasbrenner aufgestellt werden, um eine Abkühlung durch die Fenster zu verhindern. Da Wasser- und Luftheizung schwer zu regulieren sind, empfiehlt es sich nach Luginin[1]), gewöhnliche Kachelöfen zu benutzen. Der Eingang in den Arbeitsraum muß durch ein ebenso geheiztes Zimmer führen. Während des Versuches muß die Tür geschlossen sein, da das Öffnen der Tür einen Temperaturwechsel verursacht.

Stohmann hält es für zweckmäßig, den Arbeitsraum im Keller an der nach Norden gelegenen Seite zu errichten, von den anderen Räumen durch starke Wände zu trennen und mit einer Doppeltür zu versehen. Der Raum wird künstlich durch elektrische Lampen beleuchtet und durch einen kleinen Gasofen mit Thermoregulator erwärmt.

## 3. Das Thermometer.

Die zur Messung der Temperaturänderungen des Kalorimeters dienenden Thermometer umfassen gewöhnlich nur einen kleinen Teil der Skala, um die Messung von hundertstel, selbst tausendstel Grad zu ermöglichen. Die Teilung wird durch Vergleichung mit den Normalthermometern hergestellt. Ihr Nullpunkt darf erst einige Jahre nach Fertigstellung bestimmt werden, weil er dann nicht so ausgedehnten Verschiebungen unterworfen ist wie der Nullpunkt der Normalthermometer; denn diese Thermometer sind nur den Schwankungen der Temperatur der Umgebung ausgesetzt.

---

[1]) Luginin, Beschreibung der Hauptmethoden, die bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind (1897).

Man benutzt gewöhnlich das bekannte Beckmannsche Thermometer (s. B. I S. 98), das in hundertstel Grade geteilt ist (Abb. 30). Es ist mit einem Quecksilberreservoir versehen und kann für beliebige Temperaturen eingestellt werden. Die Ablesungen geschehen mittels einer an der vertikalen Messingsäule gleitenden scharfen Lupe (man klemmt auch die Lupe am Thermometer selbst fest, damit sie ganz gerade steht), nachdem das Thermometer jedesmal durch einen leichten Schlag mittels eines mit Kautschuk überzogenen Glasstabes erschüttert worden ist, um die Adhäsion des Quecksilberfadens an der feinen Kapillarwand aufzuheben. An dunklen Tagen oder in dunklem Raum wird die Thermometerskala mittels einer elektrischen Glühlampe beleuchtet, die hinter der Milchglasskala des Thermometers an einem besonderen Stativ angebracht und verschiebbar ist. Um einer Erwärmung des Thermometers vorzubeugen, ist das Glühlämpchen in einem größeren, mit Flüssigkeit gefüllten Metallgehäuse eingeschlossen, an dessen Vorderwand ein mit Glas abgedichteter Schlitz von der Weite der Thermometerskla angebracht ist.

Abbildung 30. Thermometer nach Beckmann.

Jäger und Steinwehr[1]) bedienten sich neuerdings bei der Bestimmung des Wasserwertes eines Kalorimeters zur Beobachtung des Temperaturganges in der Vor- und Nachperiode sogenannter Platinthermometer, die es ermöglichen, den Temperaturgang mit einer wesentlich größeren Genauigkeit zu messen als die Quecksilberthermometer.

Bei kalorimetrischen Untersuchungen ist es üblich, die Temperaturerhöhung der kalorimetrischen Flüssigkeit so zu regulieren, daß sie nicht über drei bis vier Grade steigt, denn eine höhere Temperatursteigerung verursacht auch einen entsprechend höheren Wärmeverlust des Kalorimeters und damit zugleich einen größeren Fehler bei der Berechnung dieses Verlustes.

Ferner müssen die kalorimetrischen Bestimmungen bei einer konstanten Temperatur ausgeführt werden, weil die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte schwer untereinander vergleichbar sind mit Rücksicht darauf, daß die Wärmekapazität des Wassers mit der Temperatur in sehr unregelmäßiger Weise wechselt. Am geeignetsten erscheint die der mittleren Zimmertemperatur entsprechende, d. h. 18° C. Zu diesem Zweck werden die Teilungen der Thermometer von 16° bis 23° vorgenommen. Mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der Wärmekapazität des Wassers von der Temperatur ist es wünschenswert, die Temperatur vor und zum Schluß des Versuches festzustellen.

## 4. Das Kalorimeter[2]).

Das Kalorimetergefäß besteht aus einem vernickelten Messingzylinder. Um dasselbe vor dem Einfluß der Temperatur durch Bestrahlung oder Ausstrahlung zu schützen, wird es von drei durch Glasstäbe verbundenen Ebonit-

[1]) Jäger und Steinwehr, Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten. Verhandl. d. Deutsch. physik. Gesell. 5, 353 (1903).

[2]) Langbein, Z. angew. Chem. (1900) 1256.

klötzchen getragen und steht 165 mm hoch über dem Innenboden eines zweiten leeren Messingzylinders und dieser wieder in einem großen Doppelgefäß, das mit Wasser gefüllt ist (Abb. 31). Zwei Deckel aus starker Pappe oder Ebonit schützen das Kalorimeter nach oben. Auf dem Wasserbehälter sind drei, oben unter-

Rührwerk.

Messingblech mit Ausschnitt für Thermometer.

Abbildung 31. Kalorimeter.

einander verbundene Messingsäulen befestigt, die einerseits als Stativ für die das Wasser- und das Luftthermometer haltenden Klammern und für die Lupenträger dienen, sowie andererseits dazu bestimmt sind, den Bewegungsmechanismus für das im Innern des Kalorimetergefäßes befindliche Rührwerk zu tragen, durch welches das Wasser während der Dauer der Beobachtung in beständiger Bewegung

erhalten wird. Das Rührwerk besteht aus drei in gleichen Abständen übereinander geordneten, gelochten, ringförmigen, an einem Messingbügel befestigten Messingblechen, die eine auf und ab gehende Bewegung haben. Bei der tiefsten Stellung des Rührwerkes trifft die unterste Platte fast bis auf den Boden des Gefäßes, während die oberste bei der höchsten Stellung des Rührwerkes bis dicht unter den Wasserspiegel kommt, ohne diesen aber ganz zu erreichen. Zur Einführung des Thermometers befindet sich an einer Stelle der beiden oberen Bleche ein entsprechender Ausschnitt. Das Rührwerk wird durch einen Elektromotor, oder eine Turbine, oder ein Uhrwerk usw. in Bewegung gesetzt.

## 5. Die Bombe [1]).

Der von Berthelot zur Bestimmung der Verbrennungswärme konstruierte Apparat, die sog. kalorimetrische Bombe (Abb. 32—34) besteht aus dem Tiegel A, dem Deckel B, der Überwurfschraube C und dem Fuß D. Der große, aus einem Gußstahlblock gedrehte, mit einem starken Platinfutter ausgekleidete Tiegel A ruht auf einem ringförmigen, aus vernickeltem Messingblech gefertigten Träger. Der Deckel B ist in seinem unteren und inneren Teile ganz aus Platin gefertigt, seine obere Platte und äußere Ansatzstücke aber bestehen aus Stahl. Der konische Rand des Deckels ist auf das sorgfältigste in die schwach konische Erweiterung des Tiegels eingeschliffen. Die Überwurfschraube C dient dazu, den Deckel fest auf den Tiegel aufzudrücken; um diese Schraube fester anziehen zu können, wird eine Stahlklaue E aufgesetzt und, nachdem die mit der Substanz beschickte Bombe in einen mit weichem Blei gefütterten Stahlring (Abb. 33) einge-



*A* Tiegel. *B* Deckel. *C* Überwurfschraube. *D* Fuß. *E* Stahlklaue. *a*. Abschlußventil.

Abbildung 32. Berthelotsche Bombe.

[1]) Vgl. Langbein, Z. angew. Chem. (1900) 1233.

spannt ist, mittels eines Schlüssels kräftig angezogen. In dem auf dem Deckel angebrachten Stahlzylinder befindet sich die Schraube a (Abb. 34), die das Abschlußventil der Bombe bildet und zugleich zur Zuführung des Sauerstoffs sowie zum Auslassen der rückständigen Gase dient. Die Schraube ist an ihrem unteren Ende konisch abgedreht und setzt sich in eine genau entsprechende konische Erweiterung eines durch den Deckel gebohrten Kanals. Ist die Bombe unter hohem Druck mit Gasen gefüllt (wie gewöhnlich nach der Verbrennung) und die Schraube a bis zum tiefsten Punkt herabgedreht, so verschließt der Konus am unteren Ende die Bombe hermetisch. Um die Bombe zu öffnen, wird die Schraube um etwa eine halbe Drehung aufwärts geschraubt, wobei die Gase ihren Weg durch das konische Ventil, durch die dicht darüber befindliche Rinne nehmen, dann in die Röhre der Schraube treten und ins Freie entweichen. Den umgekehrten Weg nimmt der Sauerstoff beim Füllen der Bombe. Sobald das Manometer 25 Atmosphären Druck anzeigt, wird die Bombe durch Zudrehen der

Abbildung 33. Stahlring.
(Z. ang. Ch. 1900.)



Abbildung 34. Berthelotsche Bombe, geschlossen.

Schraube a geschlossen. An der Innenseite des Deckels ist ein dicker Platindraht, der das Platinschälchen b zur Aufnahme der zu verbrennenden Substanz trägt, ferner die Poldrähte festgeschraubt. Der Poldraht c ist an denselben Draht, der das Platinschälchen trägt, gelötet und auf solche Weise in leitender Verbindung mit der ganzen Bombe steht; der zweite Poldraht $c^1$ ist von dem übrigen Teile der Bombe durch Emaille oder Kautschuk isoliert. Die Zündung erfolgt durch das Verbrennen eines um die Poldrähte gewickelten Eisendrahtes, der die Substanz nur berührt.

Da die Berthelotsche Bombe ca. 1300 g Platin enthält, so ist der Preis verhältnismäßig hoch. Hempel und Mahler[1]) haben gleichzeitig die Berthelotsche Konstruktion etwas modifiziert, indem sie das Platinfutter durch einen Überzug von Emaille ersetzten, die von den Säuren nicht angegriffen wird; die Dichtung der Bombe erfolgt durch einen Bleiring, der in den oberen Teil des Tiegels eingelassen ist. Zum Zweck der Zündung bedient sich Hempel eines Zwirnfadens, den er in die Pastille einpreßt; bei Flüssigkeiten legt er den Faden in den Platinlöffel und bringt dann mittels einer kleinen Gewichtspipette einige Tropfen derselben. Zündet man mit Eisendraht, so kommt es bei sehr flüchtigen Substanzen vor, daß durch die Hitze der weißglühenden Eisenoxydoxydulkörner ein Teil der Substanz verdampft, sich aber nicht entzündet, so daß unvollständige Verbrennung entsteht. Dasselbe gilt vom Platindraht. Nach dieser Konstruktion ist auch die Kröckersche[2]) Bombe ausgeführt. Der Deckel ist im Innern platiniert, der Tiegel emailliert.

Die emaillierten Bomben haben aber den Nachteil, daß die Emaille mit der Zeit abspringt. So werden bei lebhaften Verbrennungen brennende Stücke der Substanz an die Wandungen geschleudert, sie schmelzen ein und reißen die Emaille ab. Um diesem Nachteil aus dem Wege zu gehen, konstruierte Langbein[3]) eine Bombe mit Platinblecheinlage. Sie besteht, wie die Berthelotsche Bombe, aus Tiegel, Deckel, Überwurfschraube und Fuß. Die Dichtung des Deckels wird durch einen Bleiring erreicht, der in den Rand des Tiegels eingelassen ist. Die Zündung geschieht durch eine Zündschnur, da bei Anwendung von Eisendraht die abspringenden glühenden Eisenkugeln das Platinblech bald durchlöchern würden. Die Zündschnur wird an einem Platinraht von 0,1 mm Stärke aufgehängt, der zwischen beide Pohldrähte gespannt ist. Der elektrische Strom bringt den Draht zum Glühen, die Zündschnur brennt an, schmilzt den Draht durch und fällt auf die Substanz.

### 6. Vorbereitung der Substanz.

Die zu verbrennende Substanz muß auf ihre Reinheit sorgfältigst geprüft werden, denn minimale Verunreinigungen können in der Brennwärme bedeutende Abweichungen verursachen. Es empfiehlt sich daher, eine Doppelelementaranalyse auszuführen, wobei die erhaltenen Mengen C und H von der theoretisch berechneten nicht mehr als um 0,15% differieren dürfen. Kohlenstoff kann etwas weniger, Wasserstoff etwas mehr als die theoretische Menge betragen.

---

[1]) W. Hempel, Die Elementaranalyse unter Druck in der Autoklave B. 30, 202 (1897).

[2]) Kröcker, Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme der Brennstoffe. Z. Zuckerind. 46, 482 (1896). Die Bombe wurde von Peters in Berlin angefertigt.

[3]) Langbein, Chemische und kalorimetrische Untersuchung von Brennstoffen. Z. ang. (1900) 1227. Die Bombe wird von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig hergestellt.

Mittels der kalorimetrischen Bombe kann die Bestimmung des Brennwertes der Körper von verschiedenem Aggregatzustande ausgeführt werden.

### a) Feste Körper.

Feste, leicht pulverisierbare Körper werden zu möglichst festen, zusammenhängenden Pastillen bez. Briketts geformt, da Teile der Substanz bei der Verbrennung fortgeschleudert werden und dadurch der Verbrennung entgehen können. Zu diesem Zwecke dient ein starkwandiger Stahlzylinder von 13 mm weiter Bohrung mit beweglichem Bodenteil und einem im Innenraum gleitenden Stempel. Man schüttet die Substanz in den Innenraum, setzt den Stempel auf und übt mit der Hand einen mehr oder weniger kräftigen Druck aus; genügt dies nicht, so nimmt man irgendeine Presse zur Hilfe. Nach Entfernung des Bodenteiles der Form läßt sich die fertige Pastille leicht mit dem Stempel aus der unteren Öffnung herausdrücken. Bequemer für diese Zwecke ist die Pastillenpresse (Abb. 35). Die Pastille wird im Exsikkator aufbewahrt und unmittelbar vor der Verbrennung gewogen.

Abbildung 35. Pastillenpresse nach Langbein[1]).

Die zur Verbrennung erforderliche Menge Substanz wird nach Luginin[2]) derart berechnet, daß zu ihrer Verbrennung nicht mehr als 20% der in der Bombe enthaltenen Sauerstoffmenge verbraucht wird. Faßt die Bombe z. B. 340 ccm, so beträgt ihre Sauerstoffmenge bei 24 Atmosphären Druck $300 \times 24 = 7{,}2$ l, die 10,296 g wiegen (1 l reinen Sauerstoffs wiegt bei gewöhnlichem Druck etwa 1,43 g). Liegt beispielsweise Kampfer $C_{10}H_{16}O$ zur Untersuchung vor, das bei vollständiger Verbrennung $10\,CO_2 + 8H_2O$ liefert unter Verbrauch von 28 O, so berechnet sich die zu verwendende Menge Substanz nach folgender Proportion, wobei in Rechnung 27 gesetzt wird, da die Substanz selbst 1 Atom Sauerstoff enthält:

---

[1]) Langbein, Z. ang. Chem. (1900) 1260. [2]) Luginin, vgl. Anm. 1 auf S. 1332.

$C_{10}H_{16}O : x = 152 : x = 270 : 10{,}296$

$$x = \frac{152 \times 10{,}296}{27 \times 16} = 3{,}623 \text{ g.}$$

Die Menge des zu verbrennenden Kampfers beträgt somit 0,725 g.

### b) Flüssige Körper.

Um Flüssigkeiten in der Bombe zu verbrennen, benutzt Berthelot ein zylindrisches Platingefäß, daß in denselben Ring gebracht wird, in dem das Schälchen sich gewöhnlich befindet. Die Flüssigkeit wird vor Verdunstung dadurch geschützt, daß das Gefäß durch einen besonderen konischen Deckel aus Kollodium geschlossen wird; die Entzündung geht dann zugleich leichter und glatter vor sich. Die Menge sowie der Brennwert des angewandten Kollodiums muß bekannt sein. Petit[1]) bediente sich kleiner Hohlkügelchen aus Kollodion. Sie werden von vielen Flüssigkeiten nicht angegriffen, verhindern die Verdampfung und sind als Hilfsmittel zur vollkommenen Entzündung von Wert. Luginin[2] bringt die zu verbrennende Flüssigkeit in einen kleinen zylindrischen Platintiegel, den er mit einem Docht von Asbest versieht; es findet dann eine stetige, nicht plötzliche Verbrennung statt, die einige Minuten dauert. Um leicht flüchtige Flüssigkeiten, wie Benzol, Metthylalkohol usw., genau abwägen zu können und um jeden Verlust von Dampf während der Verdichtung des Sauerstoffs auszuschließen schmelzen Stohmann, Kleber und Langbein[3]) die Flüssigkeit in einem sehr dünnwandigen Glaskügelchen ein, das nach dem Einfüllen des Sauerstoffs durch eine kurze Erschütterung der geschlossenen Bombe zertrümmert wird, was am eigentümlichen klirrenden Geräusch erkennbar ist.

Bei Verbrennung chlorhaltiger Körper verwendeten Berthelot und Matignon[4]) arsenige Säure und Wasser, wodurch alles Chlor in Salzsäure verwandelt wird, die in das Wasser übergeht. Nach der Verbrennung wird in einer Hälfte der in der Bombe enthaltenen Flüssigkeit die Menge der gebliebenen arsenigen Säure durch Titration mit Kaliumpermanganat und in der anderen Hälfte die gebildete Salpetersäure bestimmt und in Rechnung gesetzt. Von der Abwesenheit freien Chlors überzeugt man sich dadurch, daß man nach der Verbrennung die Gase durch eine schwach mit Indigo gefärbte Lösung gehen läßt. In manchen Fällen, wie z. B. bei Verbindungen von hohem Sauerstoffgehalt (wie Ameisensäure, Oxalsäure), von hohem Chlorgehalt (wie Chloroform, Chlorkohlenstoff) usw. entzündet sich die Substanz schwer oder gar nicht. Es empfiehlt sich dann, die Verbrennung unter Zuhilfenahme von Naphtalin oder Kampfer in Form von Pastillen von einigen Milligramm auszuführen, wobei man die Substanz zwischen zwei Pastillen legt; es findet eine momentane Entzündung statt.

### c) Gasförmige Körper.

Die Verbrennung von Gasen in der kalorimetrischen Bombe geschieht unter ganz anderen Bedingungen als bei festen und flüssigen Körpern. Das zu prüfende Gas bildet mit dem Sauerstoff von Anfang an eine homogene Mischung.

---

[1]) Petit, Recherches sur quelques composés azotés de la sèrie aromatique. A. (6) 18, 145 (1889).

[2]) Luginin, vgl. Anm. 1 auf S. 1332.

[3]) Stohmann, Kleber und Langbein, Kalorim. Unters. Journ. pr. Ch. 40, 77 (1889).

[4]) Berthelot, Éther formés par les hydracides, A. ch. (5) 23, 217 (1881).

Um eine möglichst hohe Temperatur und eine vollständige Verbrennung der Gase zu Kohlensäure und Wasser zu erzielen, darf der Sauerstoff keinesfalls im Überschuß, sondern in der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Menge vorhanden sein — nur bei Einhaltung dieser Bedingung findet vollständige Verbrennung statt. Für Gase unter gewöhnlichem Druck ist ein Druck des Sauerstoffs von 25 Atmosphären ein viel zu hoher im Gegensatz zu den festen und flüssigen Körpern. Man muß den Sauerstoff unter verschiedenem Druck anwenden, je nach der Zusammensetzung des zu untersuchenden Gases; ist diese bekannt, so läßt sich der nötige Druck des Sauerstoffs berechnen. Zu diesem Zweck bestimmt man den Inhalt der Bombe, indem man sie mit Wasser von bestimmter Temperatur füllt, in einen evakuierten Raum bringt, um die im Wasser enthaltene Luft zu entfernen und dann mit luftfreiem Wasser vollständig füllt. Hierauf schließt man die Bombe, trocknet das ausgetretene Wasser mit Fließpapier ab und wägt. Diese Manipulation wiederholt man mehrere Male und nimmt den mittleren Wert von allen bei derselben Temperatur gemachten Wägungen. Da das Gewicht der leeren Bombe und die Dichtigkeit des Wassers bei der betreffenden Temperatur bekannt sind, so läßt sich der Inhalt der Bombe leicht berechnen, wobei der Gewichtsverlust des Wassers in der Luft berücksichtigt werden muß. Das Gasvolumen ist bei jedem Versuch genau bekannt und wird durch Bestimmung des Gewichtes der sich bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure kontrolliert.

Berthelot führt die Verbrennung nach zwei verschiedenen Methoden aus. Da die erste Methode keine absolut genauen Werte liefert, sei hier nur die zweite erwähnt.

Man mischt das zu prüfende Gas mit reinem Sauerstoff in geringem Überschuß, bereitet von diesem Gemisch etwa zwei Liter, bringt es in ein Glasgefäß über Quecksilber und sättigt es mit Wasserdampf. Hierauf verbindet man das obere Ende der Bombenschraube mit der Quecksilberpumpe, macht die Bombe luftleer, verbindet sie durch Kapillarröhren unter Anwendung eines Dreiwegehahnes mit dem Glasgefäß und füllt sie mit Gas. Jetzt unterbricht man die Verbindung der Bombe mit dem Glasgefäß, pumpt sie nochmals aus und entfernt auf solche Weise die letzten Luftspuren, die in ihr nach dem letzten Auspumpen zurückgeblieben sind, und füllt die Bombe nochmals mit Gas, wobei man das Glasgefäß leicht in das Quecksilber der Wanne hineindrückt, sodaß das in die Bombe tretende Gas unter einem den Atmosphärendruck etwas übersteigenden Druck steht. Nun bringt man die mit Gas gefüllte Bombe in ein Glasgefäß mit Wasser von genau bestimmter Temperatur und läßt sie darin stehen, bis sie die Temperatur des Wassers angenommen hat. Dann öffnet man einen Augenblick das Schraubenventil, damit sich das eingeschlossene Gas mit dem Atmosphärendruck ausgleicht, schließt darauf das Ventil und berechnet die Menge des angewandten Gases. Daraus berechnet sich der Druck, der zur vollständigen Verbrennung des angewandten Gases erforderlich ist.

Es sei das in der Bombe enthaltene Gas z. B. Äthylen, das zur vollständigen Verbrennung das Dreifache seines Volumens Sauerstoff erfordert; der Gesamtdruck des Gemisches muß sich auf vier Atmosphären stellen. Mit Rücksicht aber auf den Stickstoffgehalt nimmt man einen gewissen Überschuß, etwa 10 $^0/_0$ mehr Sauerstoff, so daß der Druck des Gasgemenges etwa $4^1/_2$ Atmosphären gleich sein muß.

Nun verbindet man die Bombe vermittels eines Kapillarschlauches mit

dem Sauerstoffbehälter, schaltet in diese Verbindung ein Quecksilbermanometer ein, das Drucke bis zu zehn Atmosphären angibt, wobei jede Atmosphäre in zehn Teile geteilt ist, und sobald der erforderliche Druck hergestellt ist, schließt man die Hähne, bringt die Bombe in das Kalorimeter und schreitet zur Verbrennung.

Um sich zu überzeugen, ob eine vollständige Verbrennung des Gases stattgefunden hat, bestimmt man die in der Bombe durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure, indem man die Bombe mittels eines Dreiwegehahnes einerseits mit einer Quecksilberpumpe, andererseits mit dem gewöhnlichen System von Absorptionsröhren für die Elementaranalyse verbindet, wobei berücksichtigt werden muß, daß das Gewicht der gebildeten Kohlensäure etwa 3 bis 4 g beträgt. Nun öffnet man vorsichtig das Schraubenventil der Bombe und läßt die Gase durch die Absorptionsröhren langsam gehen, sodaß man die Blasen zählen kann, wie bei der Elementaranalyse. Wird der Druck in der Bombe gleich dem atmosphärischen, so tritt kein Gas mehr aus, und man muß das in der Bombe zurückgebliebene Gas auspumpen. Man schließt das Schraubenventil, unterbricht durch Verstellen des Dreiwegehahnes die Verbindung mit den Absorptionsröhren und stellt zugleich eine Verbindung mit der Pumpe her. Nun öffnet man das Schraubenventil und saugt die Gase in den Rezipienten der Pumpe. Die im Rezipienten gesammelten Gase werden nach und nach aus demselben herausgedrückt und durch die oben erwähnten Absorptionsröhren langsam durchgelassen; diese Operation wiederholt man drei- bis viermal. Zur Entfernung der letzten Spuren von Gasen, die in der Bombe noch geblieben sind, wird letztere mit kohlensäurefreier Luft ausgespült, und man wiederholt mit dem neuen auf diese Weise erhaltenen Gasgemisch dieselben Operationen vier- bis fünfmal, bis in der Bombe keine wägbare Menge Kohlensäure zurückbleibt. Hierauf werden die Verbindungen gelöst, die Absorptionsapparate gewogen, dann mit der Bombe wieder verbunden und, nachdem die Bombe etwa zweimal ausgespült worden war, wieder gewogen; ändert sich das Gewicht nicht, so ist der Versuch zu Ende.

## 7. Vorbereitung der Bombe.

Man legt den Deckel der Bombe mit abwärts gerichteten Poldrähten mit seinem Rande auf den Ring eines Statives. Der zur Zündung dienende Eisendraht (etwa 5 bis 6 cm) wird, falls er nicht mit in die Substanz gepreßt wird, durch Aufwickeln auf eine dicke Stecknadel zu einer Spirale geformt, deren Enden entweder unmittelbar um die beiden Poldrähte geschlungen oder mittels feiner Platindrähte an demselben befestigt werden. Nun wird das sorgfältig gereinigte und geglühte Schälchen mit der gewogenen Substanz in den zu seiner Aufnahme bestimmten Ring gehängt und letzerer so weit gehoben, bis die Substanz gerade die Eisenspirale berührt. Darauf bringt man in den Tiegel der Bombe eine geringe Menge Wasser zur Aufnahme der sich bildenden Salpetersäure, verschließt die Bombe und, nachdem man das freie Ende der von der Füllvorrichtung abgehenden Messingröhre mit dem Zuleitungsrohr der Bombe verbunden und das Ventil geöffnet hat, dreht man vorsichtig den Verschluß des Sauerstoffbehälters auf und füllt sie in der angegebenen Weise mit komprimiertem Sauerstoff, bis das Manometer 25 Atmosphären zeigt.

Die Füllung mit Sauerstoff geschieht am bequemsten mit dem in Stahlzylindern käuflichen komprimierten Sauerstoff. Um den Inhalt der Sauerstoff-

behälter bei der Überführung des Gases in die Bombe ausnützen zu können, sind zwei derselben (Abb. 36) durch ein gemeinschaftliches Zwischenstück, das zugleich das Manometer trägt, so untereinander gekuppelt, daß sowohl die eine wie die andere, einfach durch Umstellung der Ventile, mit der Bombe in Verbindung gebracht werden kann. Ist z. B. in Flasche A nur noch ein Druck von 10 Atmosphären vorhanden, so läßt man aus dieser das Gas in die Bombe übertreten und ergänzt dann, nach Abschluß von A, den Druck aus der Flasche B, deren Inhalt noch unter hoher Spannung steht.

Stohmann leitet den Sauerstoff, bevor er in die Bombe tritt, durch ein glühendes Kupferrohr; um die etwa vorhandenen verbrennlichen Stoffe zu zerstören.

Abbildung 36. Sauerstoffüberfüllapparat. (Z. ang. Ch. 1900.)

### 8. Ausführung der Verbrennung.

Die so vorbereitete Bombe wird in das mit einer genau gewogenen Menge Wasser gefüllte Gefäß des Kalorimeters gebracht, wobei die Bombe so weit im Wasser eintaucht, daß nur die Verschlußschrauben hervorragen. Nachdem die Bombe mit den Polenden der Batterie verbunden ist, setzt man das Thermometer ein, legt die Deckel auf und läßt das Rührwerk gehen, bis sich die Temperatur der Bombe mit der des Wassers ausgeglichen hat, was nach etwa fünf Minuten eintritt. Nun wird der Stand des im Kalorimeter befindlichen Thermometers von Minute zu Minute abgelesen, so lange, bis sich keine wesentlichen Änderungen zeigen, bis die Temperatur konstant bleibt oder gleichmäßig steigt oder fällt. Man erhält auf diese Weise eine Reihe von Ablesungen des Vorversuches $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \cdots \tau_{n_1}$. Dann schaltet man den Strom ein, wodurch die Substanz in der Bombe entzündet wird — erkennbar am rapiden Steigen der Temperatur sowie am Erlöschen einer eingeschalteten kleinen elektrischen Lampe — und schaltet sofort wieder aus. Die letzte Ablesung des Vorversuches $\tau_{n_1}$ wird als Anfangstemperatur der Verbrennung resp. des Hauptversuches angenommen und mit $\vartheta_0$ bezeichnet. Mit der sechzigsten Sekunde wird die erste Ablesung $\vartheta_1$ gemacht und so von Minute zu Minute fortgefahren, bis eine Temperaturabnahme bez. Temperaturkonstanz wahrgenommen wird, was in etwa vier bis fünf Minuten eintritt. (Die erste Ablesung des Hauptversuchs kann infolge des rapiden Steigens des Quecksilberfadens ohne Lupe geschehen.) Auf diese Weise erhält man eine Reihe von Ablesungen des Hauptversuches $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2 \cdots \vartheta_n$. Mit der letzten Ablesung $\vartheta_n$ des Hauptversuchs beginnt der Nachversuch, dessen erste Beobachtung $\tau'_n = \vartheta_n$. Man beobachtet das Fallen

des Thermometers von Minute zu Minute, bis sich gleiche Unterschiede zeigen, was nach etwa fünf Minuten eintritt, und erhält so die Beobachtungsreihe $\tau'_1, \tau'_2, \tau'_3 \cdots \tau'_{n2}$.

Hierauf nimmt man die Bombe aus dem Kalorimeter heraus, entfernt den überschüssigen Sauerstoff sowie die Verbrennungsgasse durch Öffnen des Gasabzugskanals und öffnet dann die Bombe mittels eines Hebels. Die Bombe wird mit Wasser ausgespült, die Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht und die darin enthaltene Salpetersäure durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge bestimmt.

### 9. Berechnung.

Die Berechnung geschieht nach folgender Gleichung:

$$C = T + W - (a - b)$$

worin *C* die Verbrennungswärme der Substanz, *W* Wasserwert des Kalorimeters. *T* die Temperaturerhöhung während des Hauptversuches, *a* den Brennwert des Eisendrahtes und *b* den kalorischen Wert der gebildeten Salpetersäure bedeuten.

Da das Kalorimeterwasser von außen her Wärme aufnehmen oder abgeben kann, so muß man gewisse Korrekturen anbringen, welche die wahre Temperaturdifferenz erst ergeben und die durch Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe bedingte Fehler eliminieren. Diese Korrektur wird nach der zuerst von Regnault und Pfaundler[1]) aufgestellten

$$W + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left[\sum_{n-1}^{1}\vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} - n\tau\right]$$

und von Stohmann[2]) durch einen empirischen Faktor ergänzten Formel berechnet:

$$\frac{v - v'}{\tau' - \tau}\left[\sum_{n-1}^{1}\vartheta + \frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9} - n\tau\right] - nv,$$

(Da die Temperatur des Kalorimeterwassers gewöhnlich unter der Temperatur der Umgebung liegt, $v$ somit stets negativ ausfällt, so ist es zweckmäßig, $v =$ mittlerer Temperaturanstieg in der Vorperiode und $v_1 =$ mittlere Temperaturschwankung in der Nachperiode zu setzen, wodurch die Formel die obenstehende Form angenommen hat.)

in der

$v =$ mittlere Temperaturschwankung während der Vorperiode pro Minute $v = \frac{\tau_{n1} - \tau_1}{n_1 - 1}$

$v' =$ mittlere Temperaturschwankung während der Nachperiode pro Minute $v' = \frac{\tau'_{n2} - \tau'_1}{n_2 - 1}$

$\tau =$ mittlere Temperatur der Vorperiode $\tau = \frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \cdots \tau_{n1}}{n_1}$

$\tau' =$ mittlere Temperatur der Nachperiode $\tau' = \frac{\tau'_1 + \tau'_2 + \tau'_3 + \cdots + \tau_{n2}}{n_2}$

$\vartheta =$ Temperaturen der Hauptperiode sind.

---

[1]) Regnault und Pfaundler, Über die Wärmekapazität verschiedener Bodenarten P. 129, 114 (1866).

[2]) Stohmann, Über die Methode der Verbrennung organischer Substanzen J. pr. 39, 503, (1889).

Stohmann stellt die letzte Ablesung der Vorperiode, die $\vartheta_0$ bezeichnet ist, noch einmal als erstes Glied in die Hauptperiode ein.

Setzt man $\sum_1 \vartheta v = \vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \cdots + \vartheta_n + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9}$,

(Da wegen des nicht gleichförmigen Temperaturverlaufes die mittlere Temperatur der ersten Minute etwas höher liegt als das arithmetische Mittel der Temperaturen zu Anfang und zu Ende derselben, addierte Stohmann den in einigen Versuchen zu nahezu $^1/_9$ der Differenz $\vartheta_2 - \vartheta_1$ gefundenen empirischen Faktor zu der ursprünglichen Regnault-Pfaundlerschen Formel.)

so berechnet sich auch die Korrektur nach folgender Formel:

$$\Sigma \Delta \tau = \frac{v - v'}{\tau' - \tau}\left[\sum_1^{n-1} \vartheta v + \frac{\vartheta_n + \vartheta_0}{2} - n\tau\right] nv$$

Die obige Formel gestaltet sich demnach folgendermaßen:

$$C = (T + \Sigma \Delta \tau) \times W - (a - b).$$

Die so berechnete Korrektur wird der Endtemperatur zugezählt bez. abgezogen und mit dem Wasserwert des Apparates multipliziert, um die Wärmeentwicklung zu berechnen. Von dieser Zahl werden abgezogen: 1. der Brennwert des Eisendrahtes und 2. der Brennwert der gebildeten Salpetersäure. Außerdem ist bei Verbrennungen von schwefelhaltigen Stoffen eine Korrektur für die gebildete Schwefelsäure zu berücksichtigen und bei Verbrennungen von Substanzen, die hygroskopisches Wasser enthalten, eine solche für die Bildung von Wasserdampf. Ferner wird auch bei der Verbrennung von flüchtigen Flüssigkeiten für eine Korrektur Sorge getragen.

Korrektur für den Eisendraht usw. Der gewöhnliche feinste Eisendraht zeigt einen Brennwert von 1601 cal. pro 1 g; demnach hat man bei Anwendung eines solchen Drahtes z. B. von 5,7 mg Gewicht und 5 cm Länge 9,10 cal. in Abzug zu setzen.

Korrektur für Salpetersäure und Schwefelsäure. Bei der Verbrennung bildet sich in der Bombe Salpetersäure, die von dem dem eingefüllten Sauerstoff beigemengten Stickstoff herrührt. Die Salpetersäure löst sich in dem in der Bombe befindlichen Wasser. Nach Berthelot werden bei der Bildung von in Wasser gelöster Salpetersäure 14,3 cal. pro Gramm-Mol. (63) frei. 1 g $HNO_3 = \frac{14{,}3 \times 1000}{63} = 227$ cal. Die Menge der gebildeten Salpetersäure wird nach jedem Versuch bestimmt und die durch ihre Bildung bedingte Verbrennungswärme in Abzug gesetzt.

Nachdem man die Bombe geöffnet hat, spült man sie mit Wasser aus und titriert die darin enthaltene Säure mit einer Lösung von Natriumkarbonat unter Zusatz von Methylorange. Enthält die Sodalösung genau 3,706 g $Na_2CO_3$ im Liter und ist also $\frac{63}{14{,}3} = 4{,}406$ g $HNO_3$ äquivalent, so entspricht 1 ccm der zum Neutralisieren der Salpetersäure erforderlichen Lösung auch 1 cal., und man zieht die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Lösung als kleine Kalorien ab.

Entsteht bei der Verbrennung Schwefelsäure, so werden beide Säuren nach dem Langbeinschen[1]) Verfahren bestimmt. Die aus der Bombe aus-

[1]) Langbein, vgl. Anm. 3 auf S. 1337.

gespülte Flüssigkeit erhitzt man zwecks Vertreibung der Kohlensäure, die das in der Bombe befindliche Wasser unter dem Druck von 25 Atm. sättigt, titriert dann die heiße Flüssigkeit unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator mit $^1/_{10}$ Normalbarytwasser bis zur Neutralisation, wodurch schwefelsaurer und salpetersaurer Baryt entstehen. Hierauf setzt man einen Überschuß Sodalösung (20—30 ccm) hinzu, die 3,706 g $Na_2CO_3$ im Liter enthält und läßt einige Zeit stehen; es verwandelt sich dabei der salpetersaure Baryt in kohlensauren, der ausfällt, während der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt. Nun wird filtriert und im Filtrat die überschüssige Soda mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure unter Zusatz von Methylorange als Indikator bestimmt.

Es wurden z. B. 0,2237 g Saccharin (Ortho-Sulfaminbenzoësäure-anhydrid) verbrannt. Hat man angewandt:

zur Neutralisation . . . . . . . . . . . . 26,7 ccm Barytlauge,
zur Zersetzung des Bariumnitrates . . . . 21,5 ccm Sodalösung,
zur Bestimmung der überschüssigen Soda . . 12,5 ccm Salzsäure,

und entsprechen 10 ccm Barytlauge oder Salzsäure 14,3 ccm Sodalösung, so waren also für gebildete Salpetersäure 3,6 ccm Soda verbraucht (12,5 ccm Salzsäure entsprechen 17,9 Soda; 21,5—17,9 = 3,6). Die 3,6 ccm Sodalösung entsprechen 2,5 ccm Barytlauge, also gehen von den verbrauchten 26,7 ccm Barytlauge 2,5 ccm für Salpetersäure ab, und es bleiben 24,2 ccm für Schwefelsäure. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalbarytlauge entspricht 0,0016 g Schwefel, 24,2 ccm = 0,03872 g S = 17,31 % (theoretisch berechnet 17,49 %) S der angewandten Substanz.

Bei den schwefelhaltigen organischen Stoffen verbrennt der Schwefel gewöhnlich zu Schwefelsäureanhydrid, und dieses löst sich in Wasser zu verdünnter Schwefelsäure auf. Es erscheint daher am richtigsten, die Schwefelsäure auf die schweflige Säure zu reduzieren. Die Bildungswärme der Schwefelsäure beträgt:

$$SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4 + 54{,}4 \text{ Cal.}$$

Für 1 g $H_2SO_4$ berechnen sich daher

$$\frac{54{,}4 \times 1000}{98} = 555{,}1 \text{ cal.}$$

Die bei der Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser frei werdende Wärme berechnet sich nach folgender Formel:

$$W = \frac{17860 \cdot b}{98\frac{b}{a} + 32{,}37},$$

worin a die Menge der Schwefelsäure, b die Menge des Wassers bedeutet.

Wenn man stets 10 ccm Wasser in die Bombe bringt, kann man mit voller Genauigkeit für je 1 % Schwefel 22,5 cal. in Abzug bringen, um die verdünnte Schwefelsäure auf gasförmige schweflige Säure zu reduzieren.

Korrektur für Wasserdampf. Das in der Substanz enthaltene hygroskopische Wasser geht bei der Verbrennung in den dampfförmigen Zustand über, ebenfalls entsteht aus dem Wasserstoff der Substanz Wasser. Da zur Verdampfung von 1 g Wasser rund 600 cal. gerechnet werden, so ist die Korrektur für den Wasserdampf $\frac{9\,H + W}{100} \times 600$ gleich, wenn H den Prozentgehalt an Wasserstoff, W den an hygroskopischem Wasser bedeutet.

**Korrektur für den dampfförmigen Anteil leicht flüchtiger Flüssigkeiten.** Wie bereits erwähnt, werden leicht flüchtige Flüssigkeiten, wie Benzol, Methylalkohol usw., in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzen, die nach dem Füllen der Bombe mit Sauerstoff zertrümmert werden, wodurch ein Gemisch aus dampfförmiger und flüssiger Substanz entsteht. Die Wassermenge für den dampfförmigen Anteil berechnet sich in folgender Weise:

Es wird beispielsweise die Verbrennungswärme des Benzols bestimmt. Der Innenraum der Bombe beträgt z. B. 294 ccm; 1 l Benzoldampf von 16° C wiegt 3,300 g; die Tension des Benzoldampfes bei 16° ist 60 mm, folglich faßt die Bombe 0,0766 g gesättigten Benzoldampf; die Verdampfungswärme des Benzols beträgt für die hier in Betracht kommenden Temperaturen 8823 cal. für das Molekül, folglich ist von der gefundenen Verbrennungswärme folgende Korrektur in Abzug zu bringen

$$0{,}0766 \cdot \frac{8823}{78} = 8{,}7 \text{ cal.}$$

## 9. Beispiel einer kalorimetrischen Bestimmung.

### *a) Verbrennung von Zitronensäure.*

$$\begin{matrix} & CH_2 \cdot COOH \\ \text{Substanz } 1{,}1340 \text{ g Zitronensäure} & C(OH) \cdot COOH + H_2O \\ \text{Naphtalin } 0{,}1212 \text{ g} & CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

(Die Substanz brennt nicht ohne Zusatz von Naphtalin.)

| | | Vorperiode | | | Hauptperiode | | | Nachperiode |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $\tau_1$ | 0,674 | 5 | $\vartheta_0$ | 0,676 | 9 | $\tau'_1$ | 4,046 |
| 2 | $\tau_2$ | 0,676 | 6 | $\vartheta_1$ | 2,600 | 10 | $\tau'_2$ | 4,034 |
| 3 | $\tau_3$ | 0,676 | 7 | $\vartheta_2$ | 3,760 | 11 | $\tau'_3$ | 4,020 |
| 4 | $\tau_4$ | 0,676 | 8 | $\vartheta_3$ | 4,006 | 12 | $\tau'_4$ | 4,004 |
| 5 | $\tau_5$ | 0,676 | 9 | $\vartheta_4$ | 4,046 | 13 | $\tau'_5$ | 3,992 |
| | | | | | | 14 | $\tau'_6$ | 3,980 |

Hiernach wird:

$$\tau = \frac{0{,}674 + 0{,}676 + 0{,}676 + 0{,}676 + 0{,}676}{5} = 0{,}6756$$

$$\tau_1 = \frac{4{,}046 + 4{,}034 + 4{,}020 + 4{,}004 + 3{,}992 + 3{,}980}{6} = 4{,}0127$$

$$\tau_1 - \tau = 4{,}0127 - 0{,}6756 = 3{,}3371$$

$$v = \frac{0{,}676 - 0{,}674}{4} = 0{,}0005$$

$$v_1 = \frac{3{,}980 - 4{,}046}{5} = -0{,}0132$$

$$v - v_1 = 0{,}0005 + (-0{,}0132) = 0{,}0137$$

$$\frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} = \frac{0{,}676 + 4{,}046}{2} = 2{,}361$$

$$\frac{\vartheta_0 - \vartheta_1}{9} = \frac{2,600 - 0,676}{9} = 0,2138$$

$$\sum_1^{n-1} \vartheta r = \sum_1^{n-1} \vartheta + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{9} = 0,676 + 2,600 + 3,760 + 4,006 + 0,2138 = 11,2553$$

$$n\tau = 0,6756 \times 4 = 2,7024$$

$$nv = 0,0005 \times 4 = 0,002.$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung ein, so ergibt sich:

$$\Sigma \Delta\tau = \frac{0,0137}{3,3371}(11,2558 + 2,361 - 2,7024) - 0,002 = +0,0441^0$$

Also die wahre Temperaturerhöhung $T + \Sigma\Delta\tau$ beträgt:

$$4,046 - 0,676 + 0,0441 = 3,4141^0 C$$

Die beim Verbrennen der Substanz entwickelte Wärmemenge

$(T + \Sigma\Delta\tau) \times W = 1098 \cdot 98 \times 3,4141$ . . . . . = 3752,00 cal.

| | | |
|---|---|---|
| Davon geht ab für den Blumendraht | 14,97 cal. | |
| für Salpetersäurebildung . . | 3,79 „ | 18,76 „ |
| für 0,1272 g Naphtalin . . . . . . | | 1175,64 „ |
| 1,1340 g Zitronensäure liefern . . . . | | 2557,60 cal. |
| 1,0000 g „ „ . . . . | | 2255,40 „ |

Die Brennwärme eines Grammoleküls wasserhaltiger Zitronensäure (210) beträgt: $2255,4 \times 210 = 473,627$ Cal.

## b) *Verbrennung von Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$*

(Berthelot)

| | |
|---|---|
| 1. Gewicht des angewandten Dichlorbenzols . | 0,7404 g |
| 2. Gewicht des Kampfers . . . . . . . . | 0,3823 g |
| 3. Temperaturerhöhung des Kalorimeters . . | 2,873 ⁰ |
| 4. Korrektur für Abkühlung . . . . . . . | 0,036 ⁰ |
| 5. Wahre Temperaturerhöhung . . . . . . | 2,909 ⁰ |
| Wasserwert des Apparates . . . . . | 2437,3 |
| Gesamtwärme . . . . . . . . . . . | 7092,5 cal. |
| Menge des oxydierten $As_2O_3$ . . . . . . | 0,312 g |
| Menge des gebundenen Sauerstoffs . . . | 0,050 g |
| Menge der gebildeten Salpetersäure . . . | 0,132 g |

Mit Hilfe dieser Zahlen erhält man folgende Wärmewerte:

| | |
|---|---|
| Brennwärme des Eisens . . . . . . . . . | 22,4 cal. |
| „ „ Kampfers . . . . . . . | 3550,8 „ |
| Oxydationswärme $As_2O_3 + O_2$ . . . . . . | 123,0 „ |
| Bildungs- und Lösungswärme der Salpetersäure | 30,0 „ |
| | 3726,2 cal. |

Zieht man diese Zahl von 7092,5 ab, so erhält man die Wärmemenge von 3366,3 cal. für 0,7404 g Substanz und für 1 g Dichlorbenzol 4546,1 cal.

Die Brennwärme einer Grammolekel (147 g) Dichlorbenzol ist bei konstantem Volumen 667,7 Cal., berechnet nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4Cl_2 \text{ krist.} + \frac{13}{2} O_2 + \text{Wasser} = 6\,CO_2 + H_2O + 2\,HCl$$

und bei konstantem Druck 668 Cal.

## 10. Wasserwert des Apparates.

Unter Wasserwert des Apparates versteht man diejenige Menge Wärme, um die sich das Kalorimeter mit allen zugehörigen Teilen — Bombe, Rührer, Thermometer — bei der Verbrennung erhöht, ausgedrückt in äquivalenter Menge Wasser. Auf eine genaue Ermittlung dieser Konstante ist besonderes Gewicht zu legen, da sich sonst ein hier gemachter Fehler durch alle Bestimmungen zieht.

Berthelot bestimmte den Wasserwert nach der Mischungsmethode, indem er die Bombe in das Wasser des Kalorimeters brachte und eine bestimmte Menge Wasser hinzufügte, das vorher auf etwa 60° C erwärmt worden war. Stohmann, Kleber und Langbein[1]) bestimmten nach dieser Methode den Wasserwert der einzelnen Teile des Apparates — Kalorimeter, Bombe, Rührwerk und Thermometer — und verglichen den so gefundenen Wasserwert mit der Zahl, die sich als Produkt der Masse und der spezifischen Wärme ergibt. Die Berechnung aus der spezifischen Wärme der angewandten Metalle ist nur dann sicher, wenn man die spezifische Wärme des angewandten Stahls resp. Flußeisens genau kennt.

Viel einfacher und bequemer gestaltet sich die Methode, nach der eine bekannte Menge irgendeiner chemisch reinen Verbindung, deren Wärmewert genau ermittelt ist, verbrannt und aus dem Temperaturzuwachs, den das Wasser erfährt, der Wasserwert des Apparates abgeleitet wird. Dieses Verfahren bietet noch den Vorzug, daß man den Wasserwert unmittelbar in einer Operation und unter gleichbleibenden Bedingungen wie beim späteren Arbeiten bestimmt.

Neuerdings haben Jäger und Steinwehr[2]) den Vorschlag gemacht, den Wasserwert des Apparates in der Weise zu bestimmen, daß man der Bombe und dadurch auch dem Kalorimeterwasser eine bestimmte Wärmemenge zuführt und die Temperaturerhöhung beobachtet. Dies erreicht man am zweckmäßigsten mittels des elektrischen Stromes, der während einer genau gemessenen Zeit durch eine um die Bombe gewickelte, aus einem sehr dünnen und nur wenige Millimeter breiten Konstantanstreifen bestehenden Spule läuft und sie erwärmt. Aus der Stärke, Spannung und Zeitdauer des Stromes, sowie aus dem vorher genau festgestellten Widerstand des Konstantanstreifens wird die auf diese Weise zugeführte Wärmemenge berechnet.

Folgende Verbindungen sind leicht rein zu erhalten:

| | | |
|---|---|---|
| Rohrzucker . . . . . . . | 3986,0 | cal. pro g |
| Salizylsäure . . . . . . . . | 5269,2 | „ „ „ |
| Phtalsäureanhydrid . . . . | 5299,6 | „ „ „ |
| Hippursäure . . . . . . . . | 5668,2 | „ „ „ |
| Benzoesäure . . . . . . . . | 6322,1 | „ „ „ |
| Benzoin . . . . . . . . . | 7883,4 | „ „ „ |
| Kampfer . . . . . . . . . | 9291,6 | „ „ „ |

Der Wasserwert des Apparates wird nach folgender Formel berechnet

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 1333.

[2]) Jäger und Steinwehr, Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten. Verhandl. d. Deutschen physik. Gesell. 5, 50 (1903).

$$Q = \frac{W}{t} - a,$$

worin W die gesamt erzeugte Wärmemenge, t die beobachtete Temperaturerhöhung des Apparates samt seiner Wasserfüllung und a die im Kalorimeter angewandte Wassermenge.

$\frac{W}{t}$ entspricht der Zahl von Kalorien, die dem Apparate, samt der Wasserfüllung, zugeführt werden muß, um diesen um $1^0$ zu erwärmen, und das ist sein Wasserwert. Der Wasserwert des leeren Apparates wird erhalten, wenn man die Menge des im Kalorimeter befindlichen Wassers abzieht. $\frac{W}{t} - a$.

Hat man z. B. 0,6775 g Hippursäure verbrannt, in das Kalorimeter 2200 g Wasser eingefüllt und ist die beobachtete Temperaturerhöhung $1,5392^0$ C, so ergibt sich:

| | |
|---|---|
| Verbrennungswärme der Hippursäure: $0,6675 \times 5668,2 =$ | 3840,20 cal. |
| Eisendraht . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 14,56 |
| Salpetersäure . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 16,64 |
| Gesamt erzeugte Wärmemenge . . . . . . . . . . | 3871,40 cal. |
| Pro $1^0$ erzeugte Wärmemenge . . . . . . . . . . | 2515,00 cal. |
| Angewandte Wassermenge . . . . . . . . . . . . | 2200 g |
| Wasserwert des Apparates . . . . . . . . . . . | 315 g |

$$Q = \frac{3871,40}{1,5392} - 2200 = 315$$

Man verbrennt auf solche Weise drei bis vier verschiedene Verbindungen und nimmt bei guter Übereinstimmung das Mittel.

## 11. Verbrennung bei konstantem Druck und konstantem Volumen.

Die bei der Verbrennung einer Substanz in der kalorimetrischen Bombe gefundene Wärmemenge bezieht sich auf konstantes Volumen und unterscheidet sich von derjenigen, die beim Verbrennen im Sauerstoffstrome bei konstantem atmosphärischen Druck erhalten wird. Es ist leicht, aus den Werten, die man nach der einen Methode erhielt, die Werte abzuleiten, die man nach der anderen erhalten würde. Zur Berechnung dieser Werte hat Berthelot folgende Formel aufgestellt:

$$Q_{Tp} = Q_{Tv} + 0,5424\,(N - N') + 0,002\,(N - N')\,t$$

In dieser Formel bedeutet $Q_{Tp}$ die Wärmemenge, die bei konstantem Druck entsteht und $Q_{Tv}$ die durch dieselbe Reaktion erzeugte Wärme, die bei derselben Temperatur und bei konstantem Volumen stattfindet. N gibt die Zahl der Moleküle an, die in die Reaktion treten, wobei das Volumen, das von einem gasförmigen Grammolekül eingenommen wird, gleich 22,32 Liter bei $0^0$ und unter normalem Druck angenommen wird; N′ ist die Zahl der Moleküle, die von den Reaktionsprodukten eingenommen werden.

Bei Anwendung dieser Formel sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem Gase oder feste und flüssige Körper vorliegen.

Berechnet man z. B. die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei $15^0$ und konstantem Volumen, so erhält man $CO + O = CO_2 + 68,0$ Cal.

Leitet man aus diesem Wert die bei konstantem Druck entstehende Wärmemenge, so muß man berücksichtigen, daß CO ein Volumen und O ein halbes Volumen einnimmt, folglich ist $N = 1^1/_2$. Die bei der Verbrennung gebildete $CO_2$ nimmt ein Volumen ein, $N' = 1$, so daß $N - N' = + ^1/_2$. Der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen ist bei $0^0$

$$+ 0,542 \times \frac{1}{2} = + 0,27 \text{ Cal.}$$

Bei $15^0$ muß man zu dieser Zahl noch $+ 0,015$ hinzuaddieren, wodurch die Korrektur gleich $+ 0,285$ Cal und die Verbrennungswärme des Kohlenoxydes bei konstantem Druck und $15^0 = + 68,29$ Cal wird.

Bei der Verbrennung fester oder flüssiger Körper können die Volumina derselben gegenüber dem Volumen des Sauerstoffes vernachlässigt und das Volumen des beim Verbrennen gebildeten flüssigen Wassers ebenfalls vernachlässigt werden. Es handelt sich somit um die Bestimmung der bei der Verbrennung stattfindenden Zu- oder Abnahme des Volumens der Gase, d. h. um die Vergleichung der Volumina des verbrauchten Sauerstoffes und der gebildeten Kohlensäure. Ist die verbrannte Substanz z. B. Naphtalin, so haben wir

$$C_{10}H_8 + 12\, O_2 = 10\, CO_2 + 4\, H_2O$$
$$N = 12;\, N' = 10 \qquad\qquad N - N' = 2$$

Die Differenz der Verbrennungswärmen des Naphtalins bei $0^0$ ist $0,542 \times 2 = 1,084$; bei $15^0$: $+ 1,084 + 0,06 = 1,144$ Cal. Diese Zahlen beziehen sich auf die Molekulargewichte.

Ist das Molekulargewicht der verbrannten Substanz unbekannt, wie z. B. beim Albumin, so bietet die Differenzbestimmung keine Schwierigkeit, denn es genügt, das Volumen des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffes und der hierbei gebildeten Kohlensäure sowie des eventuell entstandenen Stickstoffs zu kennen. Der Vergleich dieser Volumina, reduziert auf $0^0$ und 760 mm Druck, mit dem von einem Molekül (22,33 l) Gas eingenommenen Volumen gestattet den Unterschied der bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck erzeugten Wärmemengen mit genügender Genauigkeit zu berechnen.

Stohmann, Kleber und Langbein[1]) machen auf folgende allgemeine Regeln aufmerksam:

1. Bei allen Körpern, die im Molekül auf je zwei Wasserstoffatome je ein Sauerstoffatom enthalten, ist die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck gleich.

2. Bei allen Körpern, die im Molekül mehr Wasserstoffatome enthalten als der im Molekül vorhandene Sauerstoff zu oxydieren vermag, ist die Verbrennungswärme bei konstantem Druck größer als bei konstantem Volumen.

3. Bei allen Körpern, die im Molekül mehr Sauerstoffatome enthalten als dem zu verbrennenden Wasserstoff entspricht, ist die Verbrennungswärme bei konstantem Druck geringer als bei konstantem Volumen.

---

[1]) Stohmann, Kleber und Langbein, Methode der Verbrennung organ. Substanzen J. pr. 39, 524 (1889).

## II. Elementaranalyse mittels der Berthelotschen Bombe.

Berthelot[1]) hat darauf hingewiesen, daß mit der Bombe auch Elementaranalysen ausgeführt werden können, die in bezug auf Genauigkeit den Elementaranalysen im Verbrennungsrohr nicht nachstehen, sogar, was den Wasserstoffgehalt betrifft, bedeutend sicherer sind. Besonders geeignet erscheint dieses Verfahren für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in der Kohle, denn es bleiben leicht bei der Verbrennung im offenen mit Bleichromat und Kupferoxyd gefüllten Rohr im Sauerstoffstrom unvollständig verbrannte Gase zurück.

Das von W. Hempel[2]) ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Schwefels und der Halogene besteht darin, daß die zu untersuchende Substanz in einer möglichst leichten und kleinen Bombe verbrannt wird, die gebildete Kohlensäure und Wasser gewogen wird, wobei man das Wasser teils in der Bombe, teils in einem Chlorkalziumrohr wägt. Etwa gebildete Schwefelsäure und die Halogene werden in der wässerigen Lösung wie gewöhnlich bestimmt, die Salpetersäure und etwaige andere Säuren werden durch Titration mit $n/_{100}$-Alkalilauge ermittelt.

Die für diese Zwecke konstruierte Bombe (Abb. 37) ist aus einem Stück ganz weichen Flußeisens gefertigt, das im Innern ausgebohrt und mit einer Emailleschicht bedeckt ist; die Wandstärke beträgt 2 mm. Die Bombe ist so gebaut, daß sie einen Druck bis 200 kg pro Quadratzentimeter zu ertragen vermag; sie faßt etwa 33 ccm, so daß sie bei 25 kg Druck pro Quadratzentimeter etwa 800 ccm Sauerstoff fassen kann. Der Deckel, der das Ventil enthält, wird mit einer Übermutter aufgeschraubt. Um die elektrische Zündung zu ermöglichen, ist durch das konische Loch a ein konischer Eisenstift mittels eines Gummischlauches eingedichtet; in dem Eisenstift ein starker Platindraht befestigt. Der in den Deckel eingeschraubte Platinlöffel c dient zur Aufnahme der Substanz; in diesem Löffel steht ein oben und unten offener kleiner Hohlzylinder aus feuerfestem Ton, der durch einen kleinen Ring aus Platindraht vor dem Umfallen geschützt wird. Die Dichtung des Ventils geschieht mit Vulkanfiber (auch flexible Celluvert genannt), die des Deckels mit einem Bleiring.

Abbildung 37. Bombe nach Hempel.

Da die Bombe nur auf etwa zwei bis vierfache Sicherheit hergestellt ist gegenüber den Drucken, die sich im Augenblick der Verbrennung entwickeln, so wird sie vor der Zündung in einen starken Eisenzylinder gestellt, der selbst im Falle eines Bruches die unbedingte Sicherheit bietet, daß niemand beschädigt werden kann. Dieser Zylinder dient gleichzeitig zum Festhalten der Bombe beim Zuschrauben dadurch, daß er mit drei Löchern versehen ist, in die passende Vorsprünge am Boden der Bombe eingreifen.

Der Absorptionsapparat (Abb. 38) besteht aus einem Chlorkalziumrohr, einem Natronkalkrohr und einem Sicherheitsrohr, das mit Chlorkalzium gefüllt ist, um den Zutritt von Feuchtigkeit in das Natronkalkrohr zu verhindern. Das Chlor-

[1]) Berthelot, Sur une nouvelle methode d'analyse organique. Compt. rend. 1892, 317; 1899, 1002.

[2]) W. Hempel, Die Elementaranalyse unter Druck in der Autoklave. B. 30, 202 (1897).

kalziumrohr besteht aus einem Doppelkugelapparat $\alpha$ $\beta$, in den man eine ganz geringe Menge konzentrierter Schwefelsäure bringt, so daß diese im Rohre einen Faden von etwa 5 mm Länge bildet, und dem eigentlichen Chlorkalziumrohr B, das man mit ausgesiebtem Chlorkalzium füllt. Das Natronkalkrohr wird an Stelle des gebräuchlichen Kaliapparates angewandt, da dieses ein intensiveres Evakuieren der Bombe ermöglicht, was zur vollständigen Entfernung der Kohlen-

Abbildung 38. Absorptionsapparat mit Hempelscher Bombe.

säure sehr zweckmäßig ist. Hempel empfiehlt, auf die Anwendung eines guten Natronkalks besonderes Gewicht zu legen. Er hält es für zweckmäßig, den Natronkalk in einer eisernen Schale über freiem Kohlenfeuer in dem geöffneten Ringeinsatz eines gewöhnlichen Ofens zu erhitzen, wobei dafür gesorgt werden muß, daß die Flammengase die Schale nicht umspülen, so daß sie mit dem Natronkalk zusammenkommen.

Die Analyse wird in folgender Weise ausgeführt: Die sorgfältig getrocknete Bombe wird mit der zu untersuchenden Substanz beschickt, indem man die Pastille auf den Platinlöffel in den Tonzylinder stellt, die Enden des in die Pastille eingepreßten Zwirnfadens um einen zwischen c und b gespannten dünnen Platindraht schlingt, dann zugeschraubt und auf einer feinen Wage gewogen. Hierauf füllt man die Bombe mit Sauerstoff bis zu einem Druck von 25 Atmosphären und bringt sie dann in den Schutzzylinder. Die Entzündung des Fadens erfolgt durch Glühen des Drahtes mittels eines elektrischen Stromes. Steht eine kleine Tauchbatterie zur Verfügung, so kann man es durch entsprechend geringes, in Vorversuchen ermitteltes Eintauchen so einrichten, daß ein und derselbe Platindraht ohne zu schmelzen für mehrere Versuche verwendet werden kann. Die Überführung der Verbrennungsprodukte aus der Bombe in die Absorptionsröhren erfolgt bei stickstofffreien Körpern nach einer halben Stunde, bei stickstoffhaltigen und bei allen schwefel- und halogenhaltigen Substanzen dagegen erst nach zwei Stunden, nachdem sich die in Form ganz feinen Flüssigkeitsstaubes in der Bombe schwebenden Säuren abgesetzt haben.

Mittels eines passenden Ansatzstückes wird an die Bombe bei d ein gewogenes Chlorkalziumrohr und Natronkalkrohr angeschlossen und das Ventil geöffnet, wobei Blase auf Blase die Absorptionsrohre durchstreicht. Nachdem der Überdruck herausgelassen ist, wird das Rohr k mit einer gewöhnlichen Wasserluftpumpe verbunden und der größte Teil der Gase aus der Bombe in den Absorptionsapparat übergeführt. Um nun den letzten Rest zu entfernen, schließt man den Hahn l, läßt bei m durch das Dreiwegestück n und durch den Hahn o einen langsamen Strom kohlensäure- und wasserfreier Luft zu und evakuiert dann nochmals. Eine zweimalige Wiederholung dieser Manipulation genügt, um die letzte Spur Kohlensäure aus der Bombe zu entfernen. Hierauf

wird der ganze Apparat auseinandergenommen, das Chlorkalziumrohr und Natronkalkrohr gewogen, die Bombe geöffnet, mit Wasser gut ausgespült und durch Titration mit $n/_{100}$-Alkali und Phenolphtalein als Indikator die Menge der gebildeten Salpetersäure, Schwefelsäure usw. bestimmt.

In den meisten Fällen verbrennt die Substanz vollständig, bei sehr schwer brennbaren Körpern bleibt jedoch etwa 1 mg Kohle im Platinlöffel, deren Gewicht man in der Weise bestimmt, daß man den Löffel bei 105° C trocknet, wägt, dann kurze Zeit glüht und wieder wägt.

Bei stickstoffreichen Substanzen empfiehlt es sich, in die Bombe vor der Verbrennung etwa 1,5 g Wasser zu bringen, um die letzte Spur von Salpetersäure zurückzuhalten. Der Schwefel verwandelt sich vollständig in Schwefelsäure.

Die Korrektur für die aus der Verbrennung des Fadens herrührende Kohlensäure und das Wasser wird in der Weise ermittelt, das man in einem großen Stück Faden von etwa 1 m Länge durch Trocknen bei 105° den Gehalt an hygroskopischem Wasser und durch eine Verbrennung im Platintiegel den Aschengehalt bestimmt; den Rest kann man dann als chemisch reine Zellulose in Rechnung setzen. Da 100 mm dieses Zwirnfadens nur etwa $2^1/_2$ mg wiegen, so kann man, ohne einen meßbaren Fehler zu machen, den Faden bei den Versuchen später nur messen; man erhält so die Gewichte bis auf Hundertstel eines Milligrammes genau.

Hempel bringt folgendes Beispiel einer Berechnung.

| | | |
|---|---|---|
| Gehalt des Sauerstoffs (der bei einem Druck von 25 Atm. in die Bombe geht) . . . . | an Kohlensäure | 0,0005 g |
| | „ Wasser | 0,0015 g |
| 10 ccm Zwirnfaden wiegt . . . . . . | | 0,0022 g |
| Die bei der Verbrennung gebildete | Kohlensäure wiegt | 0,0031 g |
| Das „ „ „ „ | Wasser „ | 0,0013 g |

Die durch den Sauerstoff hinzugebrachte Menge Kohlensäure und Wasser dazugerechnet, ergibt 0,0036 g $CO_2$ und 0,0028 g $H_2O$.

Analyse einer chemisch reinen Salizylsäure (Hempel).

| | |
|---|---|
| Gewicht der Salizylsäure . , . . . . . . | 0.2593 g |
| „ des Fadens . . . . . . . . . . | 0,0022 „ |
| „ der Bombe + Salizylsäure + Faden | 617,1010 „ |
| „ „ „ nach der Verbrennung . | 616,9430 „ |
| Gewichtszunahme des Chlorkalziumrohres . . | 0,0040 „ |
| „ „ Natronkalkrohres . . . | 0,5760 „ |
| Gewicht des Platinlöffels + unverbrannte Kohle | 4,5851 „ |
| „ „ Platinlöffels . . . . . . . . | 4,5839 „ |
| unverbrannte Kohle | 0,0012 g |

Zur Titration des gebildeten $N_2O_5$ wurde angewandt 7 ccm $^n/_{100}$ Alkali, entsprechend 0,0039 g $N_2O_5$.

Zieht man die aus dem Sauerstoff und von dem Faden stammenden 0,0036 g $CO_2$ ab, so bildete sich demnach bei der Verbrennung von 0,2593 g Salizylsäure 0,5724 g $CO_2$, entsprechend einem Kohlenstoffgehalt von 60,2 %; addiert man die 0,0012 g unverbrannten Kohlenstoffs hinzu, so erhält man 60,66 % C; theoretisch berechnet: 60,87 %.

Die Menge des aus den 0,2593 g Salizylsäure gebildeten Wassers wird in folgender Weise berechnet.

| | |
|---|---|
| Gewicht der Bombe + Salizylsäure + Faden | 617,1010 g |
| „ „ „ „ | 0,2615 „ |
| Gewicht der Bombe | 616,8395 g |

| | |
|---|---|
| Gewicht der Bombe nach der Verbrennung, also + Wasser + $N_2O_5$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 616,9430 g |
| Gewicht der Bombe . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 616,8395 „ |
| „ des in der Bombe enthaltenen Wassers und der $N_2O_5$ . . . | 0,1035 g |
| „ des Wassers, das vom Chlorkalziumrohr aufgefangen wurde . | 0,0040 g |
| Gesamtwasser + $N_2O_5$ | 0,1075 g |

Hiervon sind 0,0028 g Wasser von dem Faden stammend und 0,004 g $N_2O_5$ abzuziehen, und man erhält somit bei der Verbrennung von 0,2593 g Salizylsäure 0,1007 g Wasser, entsprechend 38,9 %; theoretisch berechnete Menge: 39,1 % Wasser.

Kröker[1]) bestimmt das Wasser in den Brennstoffen, indem er diese zuerst in der kalorimetrischen Bombe verbrennt, die Bombe dann mit einem gewogenen Chlorkalziumrohr verbindet, in ein Ölbad stellt, dieses auf 105 ° C erhitzt und durch Einleiten eines trocknen Gasstromes durch das mit dem Platinrohr verbundene Ventil das Wasser in das Chlorkalziumrohr überführt und durch Wägung bestimmt.

Diese Art Bestimmung des Wassers muß deshalb als ungenau angesehen werden, weil sich bei der Verbrennung der schwefel- und stickstoffhaltigen Kohlen Schwefelsäure nnd Salpetersäure bilden. Es ist unmöglich, ein Gemisch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser durch einfaches Erhitzen auf 105° und Durchleiten eines Luftstromes so zu trennen, daß nur Wasser überdestilliert, die Schwefelsäure und Salpetersäure wasserfrei zurückbleiben.

Um diese Fehler zu beseitigen, schlug Langbein[2]) vor, das in der Bombe gebildete Wasser in einem mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Gläschen zu absorbieren. Im Hinblick darauf, daß die Hempelsche Bombe für kalorimetrische Zwecke nicht ohne Gefahr zu benutzen ist, daß ferner nur sehr wenig Substanz verbrannt werden kann, da die Bombe bei 25 Atmosphären 800 ccm Sauerstoff faßt, von denen nur 30 % ausgenutzt werden dürfen, konstruierte Langbein[3]) eine mit Platinblech ausgelegte Bombe von 80 cm Inhalt.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt. Man stellt in die Bombe ein kleines Gläschen mit Phosphorsäureanhydrid zur Absorption des Wassers; nach erfolgter Verbrennung leitet man die Gase durch Absorptionsröhren, die mit Schwefelsäure und Bimstein resp. mit Natronkalk gefüllt sind (Abb. 39). Nachdem der Druck herausgelassen ist, evakuiert man, leitet kohlensäurefreie Luft durch, um alle Kohlensäure zu entfernen, was bei dreimaligem Wiederholen dieser Operation gelingt. Hierauf bringt man die evakuierte Bombe in

[1]) Kröker, Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme der Brennstoffe Z. Zucker (1896).

[2]) Langbein, Z. öff. Ch. (1897), 76.

[3]) Langbein, Chemische und kalorimetrische Untersuchungen von Brennstoffen Z. Ang. (1900), 1227.

Abbildung 39. Absorptionsapparat. (Z. ang. Ch. 1900.)

ein Olbad von 100° und läßt darin $^1/_2$ Stunde stehen, worauf man noch einige Male evakuiert, ohne die Absorptionsröhren vorzulegen. Die Hauptmenge der gebildeten Salpetersäure wird durch das Phosphorsäureanhydrid in $N_2O_5$ verwandelt, das in der Wärme in Untersalpetersäure zerfällt. Der größte Teil der Schwefelsäure und eine ganz geringe Menge Salpetersäure bleiben an den Wänden der Bombe und des Gläschens hängen; sie werden durch Titration bestimmt und berücksichtigt. Eine geringe Menge Schwefelsäure wird von Phosphorsäureanhydrid in $SO_3$ verwandelt.

Die Zündung geschieht mittels Zündschnur. Man stellt durch besondere Versuche fest, wieviel Wasser und Kohlensäure von Zündschnur und komprimiertem Sauerstoff herrühren. Leicht sublimierbare Substanzen, wie Naphtalin, vermischt man mit reiner ausgeglühter, Kieselsäure um die Verbrennung zu verlangsamen.

## Beispiel einer Elementaranalyse.

(Langbein.)

Substanz 0,2230 g, Benzoin $C_{14}H_{12}O_2$, Zündschnur 0,0159 g

| | |
|---|---|
| Gewicht der Kohlensäure . . . . . | 0,6760 g |
| Korrektur für Zündschnur u. Sauerstoff | 0,0299 g |
| $CO_2$ | 0,6461 g |

0,2230 g Benzoin gaben 0,6461 g $CO_2$ = 79,02% C

Die beim Ausspülen der Bombe mit destilliertem Wasser erhaltene Flüssigkeit brauchte zur Neutralisation 0,8 ccm $n/_{10}$-Barytwasser entspr. 0,0050 $HNO_3$

| | Wasser |
|---|---|
| Gewichtszunahme des Gläschens mit $P_2O_5$ . . . . . | 0,1258 g |
| Gewichtszunahme des ersten Schwefelsäurerohres . . | 0,0097 g |
| Die restierende $HNO_3$ enthielt . . . . . . . . . . | 0,0007 g |
| $H_2O$ | 0,1362 g |
| Korrektur für Zündschnur und Sauerstoff . . . . . | 0,0248 g |
| $H_2O$ | 0,1114 g |

0,2230 g Benzoin gaben 0,1114 g $H_2O$ = 49,96% $H_2O$ = 5,55% H

Berechnet 79,25 C und 5,66 H

Gefunden 79,02 C und 5,55 H.

Zuntz und Frentzel[1]) machten darauf aufmerksam, daß man bei

[1]) Zuntz und Frentzel, Die Elementaranalyse nach gasanalytischer Methode mit Hilfe der Berthelotschen Bombe, B. 30, 380 (1897).

der Verbrennung einer Substanz in der kalorimetrischen Bombe eine direkte Messung des Sauerstoffverbrauchs ausführen kann, indem man die absolute Menge des vor und nach der Verbrennung in der Bombe enthaltenen Gases und dessen prozentische Zusammensetzung bestimmt. Die Ermittlung des Anfangsgases geschieht in der Weise, daß man die Bombe nach dem Einbringen der Substanz und dann nach dem Füllen mit reinem analysiertem Sauerstoff wägt. Das Gewicht des Endgases ist gleich dem des Anfangsgases plus dem Gewicht der Substanz nach Abzug ihrer Asche, des gebildeten Wassers, der gebildeten Salpetersäure und ev. Schwefelsäure und der geringen Sauerstoffmenge, die der zur Zündung benutzte Eisendraht absorbiert. Das Bombengas läßt man nun durch eine genau geeichte Elstersche Gasuhr gehen und kontrolliert so das erhaltene Gewicht. Mittels eines in die Leitung eingeschalteten Zweiwegehahnes leitet man einen Teil des Gases in ein Eudiometer, wo dieses gemessen und analysiert wird.

# Das Trocknen organischer Flüssigkeiten und Lösungen

bearbeitet von

**Dr. chem. W. C. de Leeuw** in Leiden.

Zur Entfernung der letzten Mengen Wasser (bez. auch von Alkohol, seltener Äther) genügt nur bei sehr beständigen Verbindungen die rein physikalische Methode, nämlich die Austreibung des Wassers durch Erhitzen. Auch kann man, wie Brühl[1]) bei dem Äthylester der Kamphokarbonsäure verfuhr, durch die feuchte Flüssigkeit ev. unter vermindertem Druck einen indifferenten Gasstrom leiten.

Weitaus die meisten Trockenmethoden sind chemischer Natur. Die eigentliche Technik des Trocknens ist sehr einfach. Bisweilen läßt man die feuchte Flüssigkeit mit dem Entwässerungsmittel am Rückfluß kochen, wie das bei der landläufigen Bereitung von wasserfreiem Alkohol geschieht; meistens aber bringt man sie bei gewöhnlicher Temperatur mit dem mehr oder weniger fein gepulverten Trockenmittel zusammen. Hierbei ist zu beachten, daß häufig wiederholtes Schütteln vorteilhaft sein, bisweilen aber auch zu unerwarteten Emulsionen führen kann. In den meisten Fällen soll man die Trockensubstanz nicht zu fein pulvern, da dadurch beträchtliche Materialverluste entstehen können. Bei Lösungen kann man diese umgehen, indem man das Trockenmittel nach dem Dekantieren mit einer kleinen Menge des trockenen Lösungsmittels auszieht. Die Menge des Trockenmittels soll man nicht zu reichlich bemessen, wobei es natürlich angemessen ist, die erforderliche Menge nicht in einem Male, sondern in mehreren Portionen nacheinander zur Verwendung kommen zu lassen. Oft ist es zu empfehlen, feste Körper zu lösen, diese Lösung zu trocknen und aus ihr die gelöste Substanz abzuscheiden. Auch bei kleinen Mengen sehr zäher Flüssigkeiten läßt sich vorteilhaft in dieser Weise verfahren; allein man muß eine solche Flüssigkeit zur Verdünnung wählen, daß sie durch fraktionierte Destillation leicht wieder zu entfernen ist.

**1.** Eine der bekanntesten Trockensubstanzen ist das **Kalziumchlorid.** Dasselbe wird in zwei Formen verwendet, das entwässerte und das sog. geschmolzene. Das Chlorid schmilzt[2]) bei 806°, wobei unter Zersetzung stets ein wenig Kalziumoxychlorid entsteht. Das Präparat gibt daher in wässe-

---

[1]) Brühl, B. 24, 3391 (1891).

[2]) Meyer, Riddle und Lamb, B. 27, 3129 (1894); vgl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 3. Aufl. 271 (1905).

riger Lösung eine alkalische Reaktion. Man versucht dies zu umgehen, indem man beim Schmelzen ein wenig Chlorammonium zufügt. Im Gegensatz zu dem erstarrten Chlorid ist das unterhalb des Schmelzpunktes entwässerte Chlorid sehr porös und dürfte daher als Trockenmittel weniger empfehlenswert sein.

Das Kalziumchlorid besitzt die sehr erwünschte Eigenschaft, schnell zu trocknen, wiewohl es nicht imstande ist, Feuchtigkeit ganz zu entfernen. Flüssigkeiten, die man sehr scharf zu trocknen wünscht, wie z. B. Benzol für Molekulargewichtsbestimmungen, kann man daher nicht damit entwässern. Feuchten ätherischen Lösungen entzieht es ziemlich schnell die größte Menge Wasser; sind dieselben bei der Extraktion wässerig-saurer Lösungen entstanden, so müssen sie vorher neutral gemacht werden (mit $NaHCO_3$ bei empfindlichen Substanzen), da es sonst möglich ist, daß freie Salzsäure in die Lösung gelangt und unerwünschte Änderungen hervorruft.

Sehr zahlreich sind die Fälle, in denen das Chlorkalzium direkt zersetzend auf einen Körper einwirkt oder sich mit diesem verbindet. Wie sehr viele anderen Metallchloride bildet es mit einer Anzahl Sauerstoff und Stickstoff enthaltender Körper komplexe Verbindungen. Die Bildung derartiger Verbindungen scheint zwischen Alkoholen und wasserfreien Chloriden sehr allgemein zu sein. Schon 1828 erhielt Graham[1]) mit dem Äthylalkohol eine Reihe Verbindungen, die er „alcoates“ nannte, darunter auch eine Substanz, der er die Formel $2\,CaCl_2\ 7\,C_2H_6O$ zuteilte. Nachdem die Existenz dieses und derartiger Körper zeitweilen bezweifelt worden war[2]), gelang es Chodnew[3]) 1849 wieder dieselbe darzustellen. Nach ihm besitzt sie die Zusammensetzung $CaCl_2\ 4\,C_2H_6O$. Mit $CaCl_2$ teilen die folgenden Chloride (geschweige von Bromiden und Jodiden) die Eigenschaft, mit Alkoholen komplexe Verbindungen zu bilden: $SnCl_4$[4]), $TiCl_4$[5]), $PtCl_4$[6]), $SbCl_5$[7]), LiCl[8]), $MgCl_2$[8]), $MnCl_2$[9]), $CoCl_2$[9]), $DiCl_3$[10]) und $LaCl_3$[10]).

Mit Chlorkalzium verbinden sich die folgenden aliphatischen Alkohole: Methyl-[11]), Äthyl-[2, 4, 12]), Propyl-[13]), Isopropyl-[12, 14]), Isobutyl-[12]), Gärungsamylalkohol[15]) und Geraniol[16]). Unter den aromatischen Alkoholen kennt man eine Verbindung des Benzylalkohols[17]) und eine des α-Phenyläthylalkohols ist wahrscheinlich.

Diese Verbindungen bilden sich oft sehr leicht, wie z. B. bei dem Methylalkohol unter starker Wärmeentwicklung. Kane hat sogar diese Verbindung zur Reinigung des rohen Holzgeistes vorgeschlagen. Später ist dafür nach Wöhler der Oxalsäureester in Anwendung gekommen. Meist ist es schwer die Additionsprodukte abzuscheiden. Sehr gut gelingt dies aber beim Benzylalkohol: eine warme Lösung von Chlorkalzium in demselben erstarrt beim Abkühlen ganz. Noch schwieriger ist es, die Körper analysenrein zu erhalten. Nach Heindl[12]), der die komplexen Verbindungen des Äthyl-, Isobutyl- und Gärungsamylalkohols sehr sorgfältig studierte, enthalten sie, im Gegensatz zu den Resultaten von Chodnew[3]), auf 1 Mol. $CaCl_2$ 3 Mol. Alkohol[18]).

---

[1]) Graham, The phil. mag. or Annals of Chemistry etc., IV 265, 331 (1828). Auszug P. XV 150 (1829). [2]) Einbrodt, A. 65, 115 (1848). [3]) Chodnew, Bulletin de l'Acad. imp. de St Pétersbourg, classe VIII, 137 (1849). [4]) Robiquet, J. 1854, 560; Bauer und Klein, A. 147, 249, (1868). [5]) Demarçay, B. 8, 75 (1875). [6]) Schützenberger, J. 1870, 388. [7]) Williams, J. 1876, 331; oder Soc. 2, 463 (1876). [8]) Simon, J. pr. N. F. 20, 371. [9]) Bourion, C. r. 134, 555 (1902). [10]) Meyer u. Koss, B. 35, 2622 (1902). [11]) Liebig, A. 5, 32 (1833); Kane, A. 19, 168 (1836). [12]) Heindl, Sitzungsber. Wiener Akad. math.-naturw. Klasse 83, 533 (1881). [13]) Göttig, B. 23, 181 (1890). [14]) Linnemann, A. 136, 38 (1865). [15]) Johnson, J. pr. 62, 264 (1854); Heindl, Sitzungsber. Wiener Akad. math.-naturw. Kl. 83, 542 (1881). [16]) Jacobsen, A. 157, 232 (1871). [17]) R. Meyer, B. 14, 2395 (1881). [18]) Vgl. Göttig, B 23, 181 (1890).

Wie die Alkohole sind auch die Phenole befähigt, mit den verschiedensten Körpern, darunter $CaCl_2$, Doppelverbindungen zu bilden. Diese sind sehr empfindlich für Wasser, lassen sich aber mit Ligroin und derartigen Lösungsmitteln ausziehen. Da ihre Bildung leicht erfolgt hat Byk diese Methode zur Gewinnung von Phenolen (z. B. Eugenol, Karvakrol) aus Rohmaterialien vorgeschlagen [1]).

Nach Lieben [2]) sind auch verschiedene Säuren der Fettreihe nicht indifferent gegen $CaCl_2$. Bei der Buttersäure [3]) hat er das Verhalten zu Chlorkalzium näher untersucht und neben der Bildung einer Verbindung $CaCl_2$ $2\,C_3H_6O_2$ $2\,H_2O$ eine Zersetzungserscheinung festgestellt, wobei unter Abspaltung von Salzsäure Kalziumbutyrat gebildet wird. Diese Erscheinung erklärt wahrscheinlich auch die Beobachtung von Thümmel [4]), der fand, daß Ölsäure, mit Chorkalzium getrocknet, Kalziumoleat und Chlor enthielt. Auch andere Zersetzungen durch Chlorkalzium sind bekannt geworden. Als Roithner [5]) feuchtes Äthylenoxyd mit demselben trocknete, enthielt es nachher Salzsäure und Glykolchlorhydrin. Parachlor-benzyliden-chlorid ist mit $CaCl_2$ nicht zu trocknen, weil es Salzsäuregas entwickelt [6]).

Daß verschiedene Ester mit Chlorkalzium Doppelverbindungen eingehen ist bekannt. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist meistens noch unsicher, und es scheint sich nicht immer um eine einfache Anlagerung zu handeln. Strecker [7]) gibt für die Doppelverbindung des Milchsäureäthylesters $1\,CaCl_2$ 2 Ester, Hlasiwitz und Habermann [8]) für diejenige des glukonsauren Äthyls $1\,CaCl_2$ 1 Ester an.

Wie bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen findet man auch bei den stickstoffhaltigen Körpern eine starke Vorliebe zur Bildung von komplexen Verbindungen [9]) mit Metallhalogeniden, unter denen sich auch das Chlorkalzium befindet (z. B. $CaCl_2 \cdot 2\,C_6H_5 \cdot NH_2$).

Die Beliebtheit als Trockensubstanz dankt das Chlorkalzium, wie gesagt, dem schnellen, obwohl nur mäßig scharfen, Trocknen; aber im Lichte der oben genannten Erfahrungen soll es stets mit Vorsicht, zumal bei neuen Verbindungen, verwendet werden.

Neben dem Chlorid des Kalziums erfreuen das **Kalziumbromid** und **Kalziumjodid** sich eines beschränkten Gebrauchs. Das zweite dient z. B. zum Trocknen von gasförmiger Jodwasserstoffsäure [10]). In derselben Weise trocknet man mit **Kalziumnitrat** die Dämpfe der salpetrigen Säure und nach Lassar-Cohn [11]) würde dasselbe vorteilhaft bei sehr empfindlichen Nitrokörpern anzuwenden sein, wie z. B. beim Diphenyl-dinitro-dichloräthan $(C_6H_5)_2(NO_2) \cdot C \cdot C \cdot (NO_2)\,Cl_2$, das nach Biltz [12]) sich beim Trocknen mit Chlorkalzium dunkler färbt. Auch das **Kalziumsulfat** findet bisweilen Anwendung.

**2.** In den **Karbiden** würde man, soweit sie sich mit Wasser zersetzen und dabei keine festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffe bilden [13]), gute Trockenmittel haben, da sie wahrscheinlich sehr scharf entwässern würden. Praktisch

---

[1]) Byk, D.R.P. Kl. 12 Nr. 100418; Frdl. V, 153. [2]) Lieben, A. 187, 132 (1877). [3]) Lieben, M. 1, 919 (1881). [4]) Thümmel, Archiv f. Pharmazie 228, 285 (1890). [5]) Roithner, M. 15, 666 (1894). [6]) Privatmitteil. v. Dr. P. J. Montagne. [7]) Strecker, A. 91, 356 (1854). [8]) Hlasiwitz u. Habermann, A. 155, 127 (1870). [9]) Siehe z. B. Werner, Neuere Anschauungen 2. Aufl. 159. [10]) Moissan, C. r. 112, 717 (1891). [11]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. Allgemeiner Teil 4. Aufl. 263. [12]) Biltz, B. 35, 1531, 1532 (1902). [13]) Eine Übersicht, wie sich die Karbide in dieser Hinsicht verhalten, findet man bei Délépine, Les Carbures Metalliques 1904.

ist bisher nur das **Kalziumkarbid** in Anwendung gekommen, z. B. nach einem Patent von Imbert und Kraft[1]) bei der Bereitung von Lösungen verschiedener Alkoholate. Man löst dazu eine bestimmte Base in dem erwünschten Alkohol auf und entwässert durch Erhitzen mit Karbid. Bei mehrwertigen Alkoholen ist die Methode nicht brauchbar. Sehr bedenklich erscheint es aber, daß die Verunreinigungen des Karbids, und diese sind zahlreich und nicht immer indifferenter Natur, mit in die Lösung geraten[2]). Für die Laboratoriumspraxis hat die Methode daher noch keinen Wert.

3. Das **Kalziumoxyd** wird gegenwärtig weniger verwendet als früher. Hauptsächlich dient es zum Entwässern von Alkoholen, namentlich des Äthylalkohols[3]). Das **Bariumoxyd** ist für den gleichen Zweck verwendbar[4]), obwohl es sich ziemlich leicht mit Äthylalkohol und anderen Alkoholen verbindet, und in bestimmten Fällen daher nicht zu verwenden ist, z. B. beim Allylalkohol[5]). E. Fischer benutzte diese Eigenschaft bei der Darstellung des Aminoacetals aus Glykokollesterchlorhydrat[6]). Er erhielt es in ätherischer Lösung mit Alkohol verunreinigt, und durch Behandlung mit viel Bariumoxyd gelang es, den Alkohol ganz zu beseitigen.

4. **Kalium und Natriumhydroxyd** sind ausgezeichnete Trockenmittel für Basen, sowohl für aliphatische Amine als auch für Anilin, Chinolin usw. Das Kaliumhydroxyd trocknet am schnellsten, obgleich nicht vollkommen; bildet die Base ein starkes Hydrat, so muß man daher zu anderen Mitteln (wie BaO) greifen. Ihr chemischer Charakter bedingt eine noch geringere Anwendbarkeit als die Oxyde von Kalzium und Barium. Dasselbe gilt auch für **Kaliumkarbonat**, das ebenfalls Wasser leicht, wenn nicht stark bindet. Zur Entwässerung von Alkohol eignet es sich daher nicht; wohl aber findet es Anwendung beim Trocknen von Phenylhydrazin, verschiedenen Nitrilen und sogar von Estern, obwohl das für letztgenannte Körper nicht ganz unbedenklich erscheint. In älteren Publikationen findet man es auch als Trockenmittel für Aldehyde und Ketone[7]) angegeben, obgleich es diese unter Färbung verharzt[8]).

5. Ein sehr unschuldiges Trockenmittel für viele Alkohole und Ester besitzen wir im **anhydrischen Kupfersulfat,** das bei 200° unter vollständigem Verlust des Kristallwassers aus dem kristallisierten Salz entsteht. In der letzten Zeit sind noch zwei andere anhydrische Sulfate, das **Magnesium- und Natriumsulfat,** als Entwässerungsmittel hinzugekommen. Insbesondere das letztere eignet sich vorzüglich zum Trocknen leicht zersetzlicher Verbindungen, wie z. B. für die Ester der Aminosäuren[9]). Ihr einziger Nachteil besteht darin, daß sie ziemlich langsam trocknen; das Natriumsulfat entwässert feuchten Äther langsamer als das Magnesiumsulfat, und meistens genügen ein oder zwei Tage nicht zur völligen Trocknung. Starke Hydrate vermag das Natriumsulfat nicht zu dehydratieren, aber immerhin eignet sich ein mit diesem getrocknetes Aceton sehr wohl zu einer Grignardschen Reaktion. Wegen seines sehr indifferenten

---

[1]) Imbert und Kraft, Frdl. VIII, 23; D.R.P. Kl. 12 Nr. 164297.

[2]) Siehe z. B. Post's Chemisch-Technische Analyse II. 2, 282.

[3]) Vgl. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. Allgemeiner Teil 4. Aufl. 263 und Kailan, M. 28, 927, 946 (1907). [4]) Berthelot und Peau de St. Gillet, J. 1862, 392.

[5]) Vincent und Delachanal, C. r. 90, 1360 (1880).

[6]) Emil Fischer, B. 41, 1022 (1908). [7]) Grimm, A. 157, 251 (1871).

[8]) Vgl. Propylaldehyd A. 161, 20 und 64 (1872).

[9]) E. Fischer, Zeitschr. f. Physiol. Chem. 33, 155.

Charakters ist die Anwendung von Natriumsulfat in sehr vielen Fällen zu empfehlen.

6. Unter den Trockensubstanzen zählt Lassar-Cohn in seinen Arbeitsmethoden auch das **Kaliumferrozyanid** auf, das maximal drei Moleküle Wasser zu binden imstande ist.

7. Es sind auch verschiedene **Metalle, die leicht mit Wasser reagieren,** zum Trocken von Flüssigkeiten in Verwendung gekommen. Das metallische **Natrium** eignet sich sehr gut zur Entwässerung von Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Ligroin, Toluol usw.; aber auch für höhere Kohlenwasserstoffe und deren ätherische Lösung ist es ein ausgezeichnetes Trockenmittel. Bisweilen geht noch eine weitere Reinigung nebenher. An vielen Hydrierungsprodukten ungesättigter zyklischer Kohlenwasserstoffe, wenn sie durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bereitet worden sind, bleiben sehr stark Spuren Jod und Jodwasserstoffsäure haften, welche von dem Natrium unschädlich gemacht werden. Als Beispiele wären zu nennen das Chrysen-hexakaidekahydrür [1]), das Fluorenperhydrür [2]) und das Anthracendekahydrür [3]). Auch sauerstoffhaltige Begleiter lassen sich bisweilen auf diese Weise entfernen [4]).

Nach Lassar-Cohn [5]) ist die flüssige Legierung von 1 Teil Natrium und 2 Teilen Kalium bei der Bereitung von absolutem Äther dem Natrium vorzuziehen. Diese Legierung wurde von Baeyer [6]) bei der Bereitung von Terpineolalkoholat eingeführt. Es läßt sich mit ihr sehr trockner, ganz alkoholfreier Äther gut darstellen, wobei als Vorteil zu nennen ist der geringe Bedarf an Material, da die Legierung auf der Flüssigkeit schwimmt und dabei völlig blank bleibt, indem die Natrium- und Kaliumverbindungen sich an den Wänden des Gefäßes absetzen. Dieses geringe spezifische Gewicht macht sie aber zur trocknen Aufbewahrung von Lösungsmitteln ungeeignet. Es muß weiter vor der leichten Entzündlichkeit gewarnt werden.

8. Im Jahre 1905 hat Winkler [7]) eine neue Methode zur Darstellung von reinem absoluten Alkohol ausgearbeitet. Er entfernt vorher den Aldehyd und verwendet als wasserentziehendes Mittel **metallisches Kalzium**. Es sind jetzt Kalziumspäne im Handel zu haben, wodurch man ihre etwas schwierige Darstellung umgehen kann. Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert der käufliche Alkohol erst nach einiger Zeit, bei Siedehitze schneller und kräftig [8]). Man erwärmt am Rückfluß, bis alles Metall sich umgesetzt hat (ca. 20 g Späne pro Liter), destilliert ab und wiederholt diese Operation, um die letzten Anteile Wasser zu entfernen. Falls der Alkohol völlig trocken ist, löst sich das Metall klar; bei geringer Feuchtigkeit entsteht eine Trübung des fast unlöslichen Kalziumoxyds. Sind die Späne alt oder nicht gut aufbewahrt gewesen, so wirken sie nur sehr langsam [9]). Bei der Destillation besitzen die ersten Anteile oft einen eigentümlichen Geruch und werden nicht mit aufgefangen. Wahrscheinlich rührt dies von kleinen Mengen $NH_3$ her, welche aus noch anwesendem Kalziumnitrit entstehen können. Nach dem französischen Patent Nr. 370 093 [10]) werden die Alkoholdämpfe zur Bindung des Ammoniaks über geglühtes Alaun geleitet.

---

[1]) Liebermann und Spiegel, B. 22, 135 (1889).
[2]) Spiegel, B. 41, 884 (1908). [3]) Lucas, B. 21, 2510 (1888).
[4]) Levy, B. 40, 3659 (1907). [5]) Lassar-Cohn, A. 284, 226 (1894).
[6]) Baeyer, B. 26, 826 (1893). [7]) Winkler, B. 38, 3613 (1905).
[8]) Perkin u. Pratt, P. Ch. S. 23, 304 (1907). [9]) Sudborough u. Gittins, Soc. 93, 211 (1908). [10]) Nr. 87 der Patentschriften-Samml. des Chem. Zeitschr.

Auf Methylalkohol reagiert das Kalzium wie auf Äthylalkohol. Propyl-, Isobutyl-, Amyl- und Benzylalkohol reagieren langsamer ebenfalls unter Bildung von Alkoholaten [1]. Bei allen diesen Substanzen, ebenfalls beim Isopropyl-, Butyl- und Äthylalkohol kann Kalzium als Trockenmittel verwendet werden, bei den höheren Alkoholen am besten in der Kälte. Die so erhaltenen Produkte sind ebenso rein wie die nach anderen Methoden gewonnenen Präparate [2] [3].

9. Das Bedürfnis nach praktisch neutralen Reduktionsmitteln hat Wislicenus und Kaufmann [4] im Jahre 1895 dazu geführt, das mit Quecksilber **aktivierte Aluminium** in dieser Hinsicht näher zu untersuchen. Die merkwürdige Veränderung in seinen chemischen Eigenschaften durch die Berührung mit Quecksilber ist öfters beobachtet, vergessen und wieder entdeckt worden. In diesem Zustande vermag es Wasser energisch zu zersetzen, wobei die Wärmeentwicklung bedeutend stärker als die des gewöhnlichen Natriumamalgams ist. Mit Alkohol reagiert das aktivierte Aluminium nicht, wohl aber mit Spuren darin enthaltenen Wassers. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, denselben vollständig zu trocknen, und zwar ebenso leicht wie Äther mittels Natrium.

Über die **Darstellung des aktivierten Aluminiums** vgl. 2. Bd. 151.

Ein derartiges Präparat läßt sich einige Zeit unter Ligroin aufbewahren; besser ist, es sogleich zu verwenden.

Wünscht man das aktivierte Aluminium als Trockenmittel einer Lösung anzuwenden, dann ist darauf zu achten, daß es ein starkes Reduktionsmittel (vgl. 2. Bd. 151) ist und daß das gebildete Aluminiumchlorid, falls es nicht vollständig weggespült war, zersetzend wirken kann.

10. Von Evans und Fetsch [5] ist das **Magnesiumamalgam** als Trockenmittel für Alkohol und Reduktionsmittel empfohlen worden, und ihre Resultate sind von anderen Seiten bestätigt worden [6]. Doch hat diese Methode wenig Eingang gefunden, vielleicht deshalb, weil das Amalgam nur schwierig herzustellen ist.

11. Zur Bindung der letzten Feuchtigkeitsspuren sind außer Bariumoxyd, Kalziumoxyd und den obengenannten Metallen bisweilen noch verwendet worden: **Phosphorpentoxyd, Kaliumbisulfat, Thionylchlorid, Schwefelsäure, Chlorsilizium und Zinkchlorid.**

Phosphorpentoxyd findet Anwendung als Trockenmittel für Säuren (z. B. Buttersäure), Ester, wie z. B. Äthylacetat [7], und Lösungsmittel, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff [8] und Äther. Mittels Chlorsilizium entfernte Ladenburg Alkohol und Wasser aus Äthylacetat [9], und Hartmann trocknete mit Zinkchlorid Petroleum [10]. Schwefelsäure tritt bisweilen an die Stelle des Phosphorpentoxyds. Die Verwendung der obengenannten Trockensubstanzen bleibt natürlich beschränkt auf diejenigen Fälle, wo keine Komplikationen durch Verseifung, Substitution, Wasserentziehung oder Kondensation eintreten können.

---

[1] Perkin und Pratt, P. Ch. S. 23, 304 (1907).
[2] Klason und Norlin, Archiv. för Kemi 2, Nr. 24 (1906).
[3] Winkler, B. 38, 3613 (1905).
[4] Wislicenus und Kaufmann, B. 28, 1323 (1895).
[5] Evans und Tetsch, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1158 (1904).
[6] Vgl. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 356 (1908); v. Konek, B. 39, 2264 (1906). [7] Wade, Soc. 87, 1657 (1905). [8] Stock, B. 43, 153 (1910).
[9] Ladenburg, B. 3, 305 (1870). [10] Hartmann, B. 24, 1019 (1891).

## Anforderungen an Trockenmittel.

Hat man in einem bestimmten Falle ein Trockenmittel zu wählen, so soll dasselbe folgenden Bedingungen genügen:

1. Es soll praktisch unlöslich sein.
2. Es darf weder auf das Lösungsmittel noch auf die gelöste Substanz einwirken.
3. Es soll das Wasser so schnell und so vollkommen wie möglich entfernen.

Was die zwei ersten Punkte betrifft, findet man im vorhergehenden einige Anhaltspunkte. Der dritte Punkt umfaßt den eigentlichen Prozeß der Entwässerung, dynamisch in bezug auf die Zeit, statisch soweit es sich um den erreichten Grad von Trockenheit handelt.

Für den besonderen Fall, daß das Trockenmittel mit Wasser ein leicht dissozierendes Hydrat bildet, sind die möglichen Erscheinungen, welche sich beim Trocknen einer feuchten Flüssigkeit abspielen, im Prinzip in einer Abhandlung von Schreinemakers[1]) entwickelt. Als Flüssigkeitspaar ist hier das Gemisch von Äthylalkohol und Wasser gewählt worden. Man kann seine Ausführungen mit der nötigen Vorsicht auch auf andere Flüssigkeitspaare ausdehnen.

Es geht aus diesen Betrachtungen hervor, daß man, ausgehend von einer feuchten Flüssigkeit und anhydrischem Salz, theoretisch niemals eine ganz trockne Flüssigkeit erhalten kann. In jedem Falle tritt als Grenzzustand eine Lösung auf, deren Zusammensetzung sich für jedes Trockenmittel bei dem gewählten Flüssigkeitspaare ändert. Ein Trockenmittel wird um so schärfer trocknen, je mehr diese Lösung, welche mit dem Hydrat und dem anhydrischen Salz im Gleichgewicht steht, in ihrer Zusammensetzung dem reinen Lösungsmittel (Äther, Aceton usw.) gleichkommt. Sobald eine größere Zahl Isothermen von Flüssigkeitspaaren und Salzen bekannt sein wird, wird man auch imstande sein, für jedes Paar das geeignetste Trockenmittel auszuwählen.

In anderen Fällen, wie z. B. beim Trocknen mit Natrium, sind derartige Betrachtungen natürlich nicht berechtigt.

Daß die Geschwindigkeit, mit der der Grenzzustand erreicht wird, nicht immer dieselbe ist, erscheint natürlich. Unsere Kenntnisse darüber sind gering und rein empirisch[2]); sie wurden bei der Besprechung der einzelnen Trockensubstanzen bereits erörtert.

## Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen von Wasser.

**Zum Nachweis von sehr geringen Feuchtigkeitsspuren** eignet sich nach Biltz[3]) vorzüglich das Kaliumbleijodid. Dasselbe zerlegt sich, wie Schreinemakers[4]) gezeigt hat, in Berührung mit Wasser unter Abscheidung von Bleijodid. Da das Doppelsalz nahezu farblos ist, das Bleijodid aber gelb, kann man auf diesen Farbumschlag eine sehr scharfe Probe auf Wasser, gelöst oder als Dampf, gründen. Für die Ausführung sei auf das Original verwiesen[3]).

---

[1]) Schreinemakers, Chemisch Weekblad 1910, 211.

[2]) Die vergleichenden Messungen von E. v. Siebenrock, M. 30, 759 (1910) verlieren im Lichte der Abhandlung Schreinemakers' viel von ihrem Wert.

[3]) Biltz, B. 40, 2182 (1907).

[4]) Schreinemakers, Ph. Ch. 9, 57 (1892); 10, 467 (1892).

Sollte man in die Lage kommen, den **Wassergehalt einer Flüssigkeit bestimmen** zu müssen, so ist nach Lassar-Cohn[1]) die Methode von Goetzl[2]) sehr geeignet, der mit der Flüssigkeit vor und nach scharfem Trocknen mit Chlorkalzium eine Elementaranalyse ausführt und daraus den Wassergehalt berechnet. Diese Methode ist, wie sich aus Betrachtungen von Schreinemakers[3]) ableiten läßt, theoretisch nicht ganz einwandsfrei.

Weiter läßt sich Feuchtigkeit nachweisen und Wasser bestimmen durch Zusatz von Kalziumkarbid und Messung des entwickelten Acetylens, oder durch Erhitzen mit Petroleum, Toluol oder Xylol und Messen des mit übergehenden Wassers. Eine Literaturzusammenstellung findet sich bei Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen. 2. Aufl. 85.

---

[1]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. Allgem. Teil, 4. Aufl., 261.
[2]) Goetzl, Z. Ang. 18, 1530.
[3]) Schreinemakers, Chemisch Weekblad 1910 211.

# Nachträge zum ersten Bande.

## Organische Elementaranalyse.

**Zu 1. Bd. 17.** **Vakuumtrockenapparat.**

Auf S. 17 des ersten Bandes wurde angegeben, daß es im allgemeinen erforderlich ist, eine Analysensubstanz vor Ausführung der Analyse bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen, und zwar — falls sie es verträgt — in der Wärme etwa 20$^{0}$ unterhalb ihres Schmelzpunktes.

Wesentlich gefördert wird dieses Trocknen, wenn es im luftverdünnten Raume erfolgt, besonders falls es sich um Substanzen handelt, die Kristallflüssigkeit enthalten oder ihr Lösungsmittel hartnäckig zurückhalten.

Ein zu diesem Zwecke dienlicher Apparat ist auch schon auf S. 66 des ersten Bandes abgebildet (Abbildung 51).

In neuerer Zeit haben nun Brahm und Wetzel in Abderhaldens „Biochemischen Arbeitsmethoden“ [1]) einen einfachen, räumlich kleinen und billigen Vakuumtrockenapparat angegeben, der in der Laboratoriumspraxis sich schnell eingebürgert und mit bestem Erfolge bewährt hat.

In dem gleichen Apparat läßt sich auch die Bestimmung der Kristallflüssigkeit schneller als im Trockenkasten und bei konstanter Temperatur ohne dauernde Beaufsichtigung ausführen.

Die Anordnung des wesentlichen Teiles der Apparatur ist aus der Abbildung 38 ersichtlich.

Abbildung 38. Vakuumtrockenapparat nach Brahm und Wetzel.

[1]) Biochem. Arbeitsmethoden, Band I, S. 296.

An das innere Reagensrohr ist ein birnenförmiges Gefäß mit Glashahn angeschliffen[1]). Die Birne dient zur Aufnahme eines Trockenmittels wie geschmolzenes Kalziumchlorid, Phosphorpentoxyd, Natronkalk usw. Um ein Verstäuben desselben zu verhindern, wird der Birnenhals durch Glaswolle lose verschlossen. Ein Glashahn ermöglicht das Evakuieren.

Das Reagensrohr wird mittels Korkstopfen in ein hochwandiges weiteres Rohr befestigt, das oben und unten je einen Tubus hat. An den oberen bringt man einen Rückflußkühler, an der unteren ein Siedekölbchen aus Glas oder Kupfer. (Letzteres ist unzerbrechlich, daher feuersicher, aber teurer). Dieses Kölbchen wird mit einer Flüssigkeit beschickt, deren Siedepunkt in Höhe der zum Trocknen gewünschten Temperatur liegt. z. B Petroläther für die Temperatur 30—40°, Aceton für 56°, Alkohol für 80°, Wasser für 100°. Toluol für 105°, Xylol für 130°, Kumol für 150° usw.

Die Dämpfe durchstreichen und erhitzen das äußere Rohr, bevor sie im Kühler kondensiert werden und zurückfließen.

Die Substanz wird in ein Porzellan-, Glas- oder Platinschiffchen eingefüllt bez. eingewogen und mit diesem nach vorübergehender Abnahme der Birne in das innere Rohr hineingeschoben. Die Birne wird während des Versuchs zweckmäßig am Heizmantel noch durch eine Schnur befestigt, um ein Herausgleiten zu verhüten.

Das direkte Erhitzen der Substanz ist durch den Luftmantel vermieden.

Man bringt dann die Heizflüssigkeit zum Sieden, evakuiert nach Bedarf und läßt den Versuch im Gange, bis die Gewichtskonstanz erreicht ist.

**Zu 1. Bd. 53.**

## Bestimmung der Halogene nach Baubigny und Chavanne.

Für die Halogenbestimmung nach Baubigny und Chavanne[2]), die auf der Oxydation der Substanz mit einem Schwefelsäure-Chromsäuregemisch beruht, hat H. Emde in der Chemikerzeitung[3]) einige neue experimentelle Unterlagen angegeben. Die Nachprüfung der Methode nach Emdes Angaben ergab recht brauchbare Resultate auch da, wo die übliche Bestimmung nach Carius zuweilen unzuverlässig ist, beispielsweise bei schwer zersetzbaren Verbindungen der Anthracenreihe. Wesentlicher noch ist der Vorteil der Methode, daß sie die getrennte Bestimmung von Jod einerseits und Chlor bez. Brom andererseits in organischen Verbindungen erlaubt. Die Ergebnisse der Nachprüfung im diesseitigen Laboratorium[4]) waren auch hier in allen Fällen befriedigend. z. B.

| $C_9H_5ONBrJ$. | % Br + J: | % Br: | % J: |
|---|---|---|---|
| Ber. | 59,12 | 22,84 | 36,28 |
| Gef. | 58,93 | 22,60 | 36,28 |
| | (nach Carius) | (nach Baubigny und Chavanne). | |

### *1. Prinzip der Methode.*

Bei der vollkommenen Zerstörung der halogenhaltigen organischen Substanz mittels Chromsäure in konzentrierter Schwefelsäure entweichen Brom und

[1]) Auf tadellosen Schliff ist zu achten und der Apparat vor der Übernahme auf absolute Dichtigkeit (etwa 10 mm Vakuum) zu prüfen.

[2]) Baubigny und Chavanne, C. r. 136, 1197 (1903); Ch. Z. 27, 555 (1903).

[3]) Emde, Ch. Z. 35, 450 (1911).

[4]) Organ. Labor. der Techn. Hochschule Berlin.

Chlor unter den gewählten Bedingungen gasförmig, während Jod zu Jodsäure oxydiert wird und als solche gebunden bleibt. Zur Bestimmung des Broms und Chlors werden die entweichenden Gase durch eine alkalische Natriumsulfitlösung geleitet und die zurückgehaltenen Halogene in dieser gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt; die in der Reaktionsflüssigkeit zurückgebliebene Jodsäure wird bei Gegenwart von Silbernitrat mit Natriumsulfit zu Jodsilber reduziert und die Menge des letzteren ermittelt.

### 2. *Ausführung.*

a) Bestimmung von Jod.

In einen Rundkolben von 250—300 ccm Inhalt gibt man 40 ccm reine halogenfreie konzentrierte Schwefelsäure und je nach dem Jodgehalt der Substanz 1—1,5 g gepulvertes Silbernitrat, erwärmt bis zur Lösung, fügt entsprechend der Zersetzbarkeit der Substanz 4—8 g pulveriges Kaliumbichromat hinzu und erhitzt unter kräftigem Schütteln bis zur Lösung. Während des Erkaltens wägt man 0,2—0,4 g (je nach dem Halogengehalt) der Substanz in einem Röhrchen mit rundem Boden von 2—3 cm Länge und $^1/_2$—$^3/_4$ cm lichter Weite ab. Leicht angreifbare Substanzen[4]) wägt man in einem engeren Röhrchen ab und stampft die Substanz auf den Boden des Röhrchens mit einem Glasstabe fest. Man läßt dann das Röhrchen durch den Hals des schräg gestellten Kolbens in das vollkommen erkaltete, ev. sogar gekühlte[1]) Chromsäuregemisch hineingleiten und schwenkt so lange um, bis alle Substanz in Reaktion getreten ist und sich kein Gas mehr entwickelt. Durch vorsichtiges Erhitzen bis auf etwa 150° wird die Zersetzung beendet. Die Gasentwicklung läßt dann bis auf das Aufsteigen von Sauerstoffbläschen nach.

Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes wird dieser in ein Becherglas von $^1/_2$ l Inhalt, in welchem sich 150 ccm Wasser befinden, vorsichtig an der Wandung hinunterfließen gelassen. Kolben und Röhrchen werden dann mehrfach mit Wasser ausgespült. Der Inhalt des Becherglases wird nun mit einer gesättigten halogenfreien Natriumsulfitlösung unter Umrühren so lange versetzt, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd deutlich wahrnehmbar ist und dauernd bleibt. Der hierbei entstehende Niederschlag von Jodsilber ballt sich rasch zusammen.

Bei zu reichlichem Ueberschuß an Bichromat ist der Niederschlag durch Silberchromat zuweilen rötlich gefärbt. Man bringt dann letzteres durch Zusatz von Ammoniumnitrat in Lösung und reduziert weiter.

Das Abfiltrieren und Wägen des Jodsilbers im Goochtiegel geschieht in der üblichen Weise, wobei ein gründliches Auskochen des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure unerläßlich ist.

b) Zur Bestimmung von Chlor und Brom, also auch zur Trennung des Chlors und Broms vom Jod, muß ein Apparat der abgebildeten Form[2]) verwendet werden (s. Abb. 39).

Bei der einfachen Jodbestimmung ist man sicher, daß das erhaltene Halogensilber nur Jodsilber sein kann, da unter den gewählten Bedingungen Chlor und Brom selbst bei Gegenwart von Silber gasförmig entweichen. Eine

[1]) Durch Vorversuch zu ermitteln.

[2]) Von jeder einschlägigen Firma käuflich zu beziehen.

Beimengung von Chlor und Brom in der Substanz ändert deshalb am Resultat nichts — sie würde allerdings auch nicht bei der Jodbestimmung erkannt werden. Wenn also die Möglichkeit einer solchen Beimengung vorliegt, sollte auch bei der einfachen Jodbestimmung der abgebildete Apparat vorgezogen werden.

Der Apparat besteht aus einem Rundkolben von 100 ccm Inhalt mit langem Halse, in welchen ein mehrkugeliger Aufsatz (nach Art des Geislerschen Kaliapparats, 1. Bd. 20) eingeschliffen ist, zwecks Aufsaugens des freiwerdenden Chlors und Broms. Als Absorptionsflüssigkeit dient eine Mischung gleicher Teile gesättigter Natriumsulfitlösung und halogenfreier Natronlauge. Hiervon genügen 30 ccm.

Abbildung 39. Apparat zur Bestimmung des Halogens nach Baubigny und Chavanne.

Die Beschickung des Rundkolbens ist die gleiche wie bei der Jodbestimmung angegeben wurde. Ist die Substanz frei von Jod, so kann der Zusatz von Silbernitrat unterbleiben. Wichtig ist, daß der Schliff des Kolbens vollkommen frei von festen Partikelchen sei, da diese beim Auseinandernehmen des Apparates Schwierigkeiten bereiten und auch Undichtigkeit verursachen. Dagegen ist das Benetzen des Schliffs mit konzentrierter Schwefelsäure von Vorteil. Die obere Öffnung m des Einleitungsrohres wird durch einen Kork fest verschlossen.

Das Wägegläschen mit der Substanz (s. bei der Jodbestimmung) wird in den Hals des ganz schräg gehaltenen Entwicklungskolben eingeführt, mit dem Einleitungsrohre nach unten geschoben derart, daß nach dem Hineingleiten des Röhrchens in das kalte Chromsäuregemisch der Kolben mit dem Aufsatz sofort geschlossen werden kann.

Das Aufschließen der Substanz muß recht langsam und gleichmäßig vor sich gehen. Man erwärmt später den an einem Bindfaden aufgehängten Kolben unter stetem Umschwenken im Ölbade auf 150° bis zum Abflauen der Gasentwicklung. Dann spannt man den abgewischten Kolben in eine Klammer ein, preßt durch *m* Luft hindurch oder schließt *n* an eine Saugpumpe an und läßt eine Zeitlang Luftblasen im zählbaren Tempo durch den Apparat gehen, um alles Halogen in die Absorptionsflüssigkeit zu treiben.

Man nimmt dann den Apparat auseinander und bestimmt — bei jodhaltiger Substanz — das Jod in der Oxydationsflüssigkeit wie oben beschrieben wurde. Das Einleitungsrohr muß dann sorgfältig abgespült werden.

Für die quantitative Entleerung des Aufsatzes (zwecks Ermittlung des Gehaltes an Brom oder Chlor, ev. beider) habe ich folgende Arbeitsweise zweckmäßig gefunden. Man schiebt auf die Röhre n einen doppeltdurchbohrten Gummistopfen, der auf eine Saugflasche paßt, soweit als möglich ein, verlängert ev. das herausragende Ende von n noch durch ein reines Stückchen Schlauch und befestigt den Stopfen sammt Aufsatz auf der Saugflasche, die an die Pumpe angeschlossen ist. Durch Ansaugen und zweckmäßiges Neigen des Systems entleert man nun den Absorptionsapparat und wäscht ihn durch Einspritzen von Wasser in den Glasschliff völlig aus. Durch Verschließen der zweiten Bohrung des Gummistopfens mit dem Finger kann man die Pumpe nach Bedarf

ein- und ausschalten[1]). Der Inhalt der Saugflasche wird quantitativ in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure stark angesäuert, die schweflige Säure durch Erwärmen vertrieben und das Halogen mit Silbernitrat ausgefällt. Der Niederschlag bez. der Goochtiegel muß mehrfach mit heißer 15%iger Salpetersäure ausgewaschen werden, um reduziertes Silber zu entfernen.

Ist Brom und Chlor in der Substanz vorhanden, so saugt man das gefällte Halogensilber nicht durch den Goochtiegel, sondern durch ein bei 140° getrocknetes gewogenes Allihnsches Röhrchen ab, führt nach dem Wägen des Halogensilbers den Bromsilberanteil in Chlorsilber über und wägt von neuem[2]). Die Dauer einer Jodbestimmung beträgt etwa 2—3 Stunden, einer getrennten Bestimmung von Jod und Chlor bez. Brom 4—5 Stunden.

## Zu 1. Bd. 54 und 57.

### Schwefelbestimmung nach Carius.

Nach einer von Rupp[3]) vorgeschlagenen Modifikation der Cariusschen Schwefelbestimmung (s. S. 54 des ersten Bandes), die von Schneider[4]) nachgeprüft und angenehm und zuverlässig befunden wurde, verfährt man ähnlich wie bei den Halogenbestimmungen so, daß man 0,5—1 g gepulvertes Bariumnitrat oder -chlorid zur Salpetersäure im Bombenrohr gibt. Das Bariumchlorid ist vielleicht insofern von Vorteil, als ein gewisser Chlorgehalt den Oxydationsprozeß beschleunigt. Das entstehende Bariumsulfat wird unter dem Einfluß von Druck und Temperatur sandig und läßt sich gut herausspülen und abfiltrieren.

Man spült mit etwa 200 ccm Wasser in ein Becherglas und erhitzt unter Zerteilung der größeren Stücke mittels eines plattgedrückten Glasstabes zum Sieden, filtriert und wäscht mit heißem Wasser vollkommen aus.

Eine Modifikation des Verfahrens zur Bestimmung von Schwefel nach v. Asboth (s. S. 57 des ersten Bandes) ist nebst einer umfassenden Literaturübersicht von Warunis neuerdings angegeben worden[5]).

---

[1]) Zweckmäßig übt man diese Operation vorher ein.
[2]) Vgl. Emde, Ch. Z. 35, 452 (1911).
[3]) Rupp, Ch. Z. 32, 984 (1908).
[4]) Schneider, B. 42, 3417 Anm. 2.
[5]) Warunis, Ch. Z. 34, 1285 (1910) und 35, 906 (1911).

*Simonis.*

# Rühren und Schütteln.

**Zu 1. Bd. 143.**

### Schütteln bei erhöhter Temperatur.

Abbildung 40. Flasche zum Schütteln bei erhöhter Temperatur.

Für die Methylierung der Harnsäure bei 100° benutzte E. Fischer den in B. 32, 2727 (1899) beschriebenen Apparat. Dem Unterzeichneten leistete bei ähnlichen Arbeiten die in Abbildung 40 dargestellte Flasche gute Dienste. Sie besteht aus Kupfer, ist doppelwandig und mit einem hart gelöteten Verschlusse versehen. Durch den einen der beiden seitlichen Stutzen wird Dampf eingeleitet, welcher aus dem zweiten Tubus entweicht. Die Flasche wird auf einem Schüttelapparat befestigt und ist von der Firma E. A. Lentz, Berlin N. 24, Gr. Hamburger Straße 2 zu beziehen.

*Weyl.*

# Darstellung und Reinigung einiger Gase.

**Zu 1. Bd. 177.**

Kohlenoxychlorid, Karbonylchlorid, Phosgen, $COCl_2$, kann durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf siedenden Tetrachlorkohlenstoff gewonnen werden. $CCl_4 + 2\,SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2$ (Pyrosulfurylchlorid).

Erdmann[1]) benutzt dazu einen Rundkolben von 300 ccm Inhalt mit aufgeschliffenem Kugelkühler, in den die Spitze eines Topftrichters ragt. Kugelkühler und Topftrichter sind durch ein kurzes gläsernes Zwischenstück mit Ableitungsrohr verbunden. Letzteres führt das gebildete Phosgen durch eine gläserne Waschflasche mit wenig Schwefelsäure in eine Hofmannsche Vorlage, wie sie zur Verdichtung von Schwefeldioxyd gebräuchlich ist. Bei den Verbindungen, die nicht eingeschliffen sind, muß Glas an Glas stoßen, so daß die dichtenden Stücke Gummischlauch möglichst vor dem Angriff durch die ätzenden Gase geschützt sind. Die Waschflasche wird durch Einstellen in kaltes Wasser, die Vorlage in einer Kältemischung gekühlt. Man erwärmt nun 100 g Tetrachlorkohlenstoff in dem Rundkolben auf

[1]) H. Erdmann, B. 26, 1993 (1893).

einem kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden. Dann läßt man 120 ccm käufliche achtzigprozentige rauchende Schwefelsäure (oder eine Lösung aus 4 Teilen Anhydrid mit 1 Teil Monohydrat, $5\,SO_3 + H_2SO_4$) so aus der Trichterspitze tropfen, daß jeder Tropfen der Anhydridlösung zuerst in dem senkrechten Kugelkühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung kommt ehe er in das Siedegefäß fällt. Das in regelmäßigem Strome entwickelte Phosgen verdichtet sich leicht in der stark gekühlten Vorlage. Wenn alle Schwefelsäure eingetropft ist und die Gasentwicklung nachläßt, erhitzt man den Rundkolben noch fünf Minuten lang auf freier Flamme zum Sieden des Inhalts um das gelöste Phosgen auszutreiben. Die Ausbeute an rohem Kohlenoxychlorid beträgt 90 % der Theorie. Man rektifiziert das Destillat, indem man das Gas nochmals mit Schwefelsäure wäscht und in einer Kältemischung verdichtet. Bei sehr großem Bedarfe an Phosgen kann man den Inhalt der käuflichen Bomben verwenden.

Kleine Mengen von Phosgen erhält man durch Erwärmen der gleichfalls käuflichen Lösung in Toluol oder in Xylol. *Lenz.*

# Bestimmung des Schmelzpunktes.

## Zu 1. Bd. 195.

### Einfacher Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes.

Die übliche Befestigung der Schmelzpunktsröhrchen am Thermometer mittels Platindraht oder Gummiband bringt die jedem Chemiker geläufigen Übelstände mit sich. Der im folgenden beschriebene Apparat ist diesen nicht unterworfen und hat sich mir seit einem Jahre bewährt. Er besteht aus drei Teilen: einem in der Nähe des Quecksilbergefäßes mit einem Wulst versehenen Thermometer, einer aus Glas hergestellten Hülse mit Ösen zur Aufnahme der Schmelzpunktsröhrchen und drittens aus den Röhrchen selbst. Die Anordnung der einzelnen Teile ergibt sich aus der beifolgenden Abbildung. Der Apparat gestattet die gleichzeitige Bestimmung zweier Schmelzpunkte, was bei Identifizierung von Stoffen erwünscht ist [1]. Das mit Wulst versehene Thermometer kann natürlich auch für jede andere chemische Vorrichtung benutzt werden, wenn man das Thermometer nicht, wie üblich, zuerst mit dem Quecksilbergefäß, sondern mit der Spitze durch den Pfropfen steckt.

[1] Die Herstellung des Apparates hat die Firma R. Fueß-Steglitz übernommen.

*Weyl.*

Abb. 41. Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes nach Th. Weyl.

# Polarisation.

**Zu 1. Bd. 209.**

## Bestimmung der spezifischen Drehung.

**Die spezifische Drehung stellt für jeden Körper eine Konstante dar.** [Begriff: I. Bd. S. 211.] Die Messung der spezifischen Drehung kann also erstens zur Identifizierung von Substanzen, zweitens zu quantitativen Bestimmungen verwendet werden.

Der Gang der Untersuchung ist verschieden, je nachdem es sich

A. um eine optisch-aktive Flüssigkeit,

B. um einen festen optisch-aktiven Körper

handelt. Für den letzteren Fall wollen wir nur die Untersuchung der Lösung herausheben. Nach den Bd. I S. 211 und 212 gegebenen Formeln hat man die Wahl, entweder

1. die Konzentration c des gelösten Stoffes, oder
2. den (Gewichts-)Prozentgehalt und die relative Dichte (d) zu messen

### A. Die spezifische Drehung einer optisch-aktiven Flüssigkeit.

Bei gegebener Länge des Polarisationsrohres ist außer der Ablesung im Polarisationsapparate nur noch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nötig

*Bestimmung des spezifischen Gewichtes.*

Von den im Kapitel Spezifisches Gewicht (1. Bd. 291) abgebildeten Pyknometerformen erlaubt das von Sprengel-Ostwald angegebene die

Abbildung 42. Pyknometer nach Landolt.

größte Genauigkeit. Eine für genaue Bestimmungen äußerst zweckmäßige Form ist in Landolt[1]) (2. Auflage S. 407) abgebildet und beschrieben.

Der längliche Körper des Gefäßes trägt am oberen Ende zwei als Arme ausgebildete Kapillarröhrchen mit Glashütchen. Die Flüssigkeit wird eingesaugt und mit Filtrierpapier solange ausgetupft, bis sie in beiden Kapillaren zu der eingefeilten Marke reicht und damit immer denselben Stand einnimmt. Mit Hilfe eines um die beiden Kapillaren geschlungenen Drahtes kann das Gefäß in einem Bade aufgehängt und die Messung bei beliebiger konstanter Temperatur ausgeführt werden. Die Dichte eines Körpers (bei der gewählten Temperatur) ist das Verhältnis seiner Masse zu der Masse eines gleichen Volumens Wasser von 4°. Man wägt nun

1. das leere Pyknometer . . . a,
2. das mit Wasser bei einer bestimmten Temperatur gefüllte Pyknometer . . . b,
3. das mit der Flüssigkeit bei derselben Temperatur eingestellte Pyknometer . . . c.

Nachdem mit Hilfe einer Faktorentabelle das Gewicht des Wassers (b — a) auf Wasser von 4° korrigiert ist (bei genauen Bestimmungen müssen alle Wägungen auf den leeren Raum bezogen werden), — dieser Wert soll (b — a)′ genannt werden, ist das spezifische Gewicht nach folgender Formel zu berechnen:

$$d_4^{20} = \frac{c - a}{(b - a)'},$$

wenn die Einstellung des Pyknometers bei 20° stattgefunden hat.

Der am Polarisationsapparat abgelesene Winkel wird nun mit 100 multipliziert und durch das Produkt aus der Länge des Polarisationsrohres in Dezimetern, dem spezifischen Gewicht und dem Prozentgehalt dividiert und ergibt so die spezifische Drehung der Flüssigkeit für die Temperatur, welche dieselbe bei der Ablesung besaß. Natürlich hat die Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei derselben Temperatur stattzufinden; diese soll wenn möglich, 20° betragen.

## B. Die spezifische Drehung eines in Lösung befindlichen festen Körpers.

[Gilt auch für eine gelöste optisch-aktive Flüssigkeit.]

### *a) Bestimmung der Konzentration.*

Konzentration bedeutet für die Bestimmung der spezifischen Drehung die Anzahl Gramm des optisch-aktiven Körpers in 100 ccm der Lösung.

Am einfachsten geschieht diese Bestimmung mit Hilfe eines Meßkölbchens. Die optisch-aktive Substanz wird in dem mit Marke versehenen geaichten Meßkölbchen abgewogen, hierauf Lösungsmittel zugefügt und die Substanz gelöst, schließlich mit dem Lösungsmittel genau bis zur Marke eingestellt. Dabei ist die Temperatur zu bestimmen.

| | | |
|---|---|---|
| Inhalt des Kölbchens | | 100 ccm |
| Gewicht „ „ | | a |
| „ „ „ | mit Substanz | b |

Konzentration: b — a.

Spezifische Drehung: $[\alpha] = \dfrac{\alpha \cdot 100}{l(b - a)}$

Der Hals des Kölbchens soll möglichst eng sein, um die Genauigkeit der Volumablesung zu erhöhen.

### *b) Bestimmung des Prozentgehaltes und des spezifischen Gewichtes.*

Der Prozentgehalt: In einem gewogenen Glaskölbchen wird eine gewisse Menge des optisch-aktiven Körpers abgewogen und in soviel Lösungsmittel gelöst, als erwünscht oder zur Auflösung erforderlich ist. Jetzt wird wiederum gewogen.

[1]) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. (1898.) S. 406 f.

Das spezifische Gewicht: Von der hergestellten Lösung, deren Drehung am besten schon gemessen ist, wird ein Teil zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes verwendet, welche genau wie im Abschnitt A (S. 1369) beschrieben erfolgt.

Diese zweite Methode erlaubt größere Genauigkeit der Messung und ist besonders auch bei kleinen Substanzmengen vorzuziehen. Die Berechnung der Drehung erfolgt nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$$

## Vorbereitung des Körpers.

Bevor man zur Bestimmung der Drehung eines optisch-aktiven Körpers schreitet, ist derselbe möglichst sorgfältig zu reinigen, da schon kleine Verunreinigungen einen starken Einfluß haben können. Gerade die spezifische Drehung ist eins der empfindlichsten Mittel, um die Reinheit eines Körpers zu kontrollieren. Um einen verläßlichen Wert zu erhalten, muß mit den Reinigungsmethoden so lange fortgefahren werden, bis die Drehung (unter denselben Bedingungen) sich konstant zeigt.

### 1. Spezifische Drehung einer optisch-aktiven Flüssigkeit.

| | |
|---|---|
| Gewicht des Pyknometers, gefüllt mit der optisch-aktiven Flüssigkeit (bei 20°) | 18,7673 |
| Gewicht des leeren Pyknometers | 5,9427 |
| | 12,8246 |
| Gewicht des mit Wasser von 20° gefüllten Pyknometers | 17,9945 |
| Gewicht des leeren Pyknometers | 5,9427 |
| | 12,0518 |
| Das spezifische Gewicht des Wassers bei 20° ist | 0,998235 |

Das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist also

$$d_4^{20} = \frac{12,8246 \cdot 0,998235}{12,0518}$$

Abgelesener Winkel = 70,48°.

Länge des Polarisationsrohres = 1 dm.

Spezifische Drehung: $[\alpha] = \frac{70,48}{1,06058} = \mathbf{66,35^0}$

### 2. Spezifische Drehung aus dem Prozentgehalt und dem spezifischen Gewicht.

Man bringt die optisch-aktive Substanz in ein (nicht geaichtes) Gefäß.

| | |
|---|---|
| Gewicht des Gefäßes mit Substanz | 50,8776 |
| Gewicht des leeren Gefäßes | 45,7688 |
| Substanz | 5,1088 |

Nun gibt man Lösungsmittel zu, bis die Substanz gelöst oder eine genügende Menge Lösung vorhanden ist.

| | |
|---|---|
| Gewicht des Gefäßes mit Lösung | 97,7834 |
| Gewicht des leeren Gefäßes | 45,7688 |
| Lösungsmittel + Substanz | 52,0146 |

Prozentgehalt der Lösung $\frac{5,1088 \cdot 100}{52,0146} = 9,82$

Das spezifische Gewicht der Lösung bestimmt man in derselben Weise, wie es für die optisch-aktive Flüssigkeit beschrieben ist:

$$d = 1,0523$$

Der abgelesene Winkel im 10-cm-Rohr ist:

$$\alpha = 1,59.$$

Die spezifische Drehung $[\alpha] = \frac{1,59 \cdot 100}{1 \cdot 1,0523 \cdot 9,82} = \mathbf{15,39}^{0}$.

3. Spezifische Drehung aus der Konzentration.

| | |
|---|---|
| Gewicht des bei 20$^0$ auf 100 ccm geaichten Meßkölbchens | 42,3870 |
| Gewicht desselben + Substanz | 48,5565 |
| | 6,1695 |

Man füllt mit dem Lösungsmittel bis zur Marke auf, bringt die Substanz in Lösung, mischt gut durch, füllt das Polarisationsrohr mit der Lösung und liest den Winkel ab (bei 20$^0$):

$$\alpha = 7,48^{0}$$

Länge des Rohres = 10 cm.

Spezifische Drehung $= \frac{7,48 \cdot 100}{1 \cdot 6,1695}$.

$$[\alpha]_{20} = \mathbf{121,24}.$$

*Krauss.*

# Siedepunkt.

**Zu 1. Bd. 225.**

Zur Siedepunktsbestimmung empfieht H. Kröner[1]) als Siedeerleichterer auf den Boden der Gefäße gepreßte Dampfglocken zu verwenden, in denen größere Dampfblasen festgehalten werden. Diese ermöglichen dann ein gutes und regelmäßiges Sieden ebenso wie Filzstücke.

**Zu 1. Bd. 227.**

Über Siedepunktsbestimmung bei vermindertem Druck wurde von v. Rechenberg[2]) vorgeschlagen:

Man solle das Manometer am Kolbenhals selbst oben anbringen, da man sonst keine richtigen Druckangaben erhalten könne. Demgegenüber wurde vom Verfasser nachgewiesen, daß auch hierdurch keine absolut richtige Druckmessung garantiert werde, da stets im Kolbenhals selbst noch ein Druckgefälle beträchtlicher Größe vorhanden sei, welches hier aber garnicht zur

[1]) Kroener, Ph. Ch. 66, 637 (1909). [2]) v. Rechenberg, J. pr. 79, 475 (1909).

Messung gelangt. Außerdem werde der Druck der Dämpfe wegen Kondensation niemals annähernd richtig an das Manometer übertragen. Ein Anbringen der Manometer am Kolbenhals selbst hat also keine Vorzüge, es sei denn, daß man ganz enge Abflußröhren für den Dampf anwendet, ein Verfahren, das vom Verfasser bereits an verschiedenen Stellen des Handbuches als fehlerhaft bezeichnet worden war. Im übrigen sei auf eine größere Arbeit des Verfassers „Über die Temperaturabnahmen hochmolekularer Dämpfe bei kleinen Drucken" (I. Mitteilung über Siedepunktsbestimmung) hingewiesen[1]).

## Zu 1. Bd. 229.

Über Vorrichtungen und Methoden zur Erzeugung luftleerer oder luftverdünnter Räume sei ergänzend bemerkt, daß neuerdings die Ölluftpumpen von Pfeiffer in Wetzlar und Leybold in Köln (sogenannte Kapselpumpen) weit leistungsfähiger hergestellt werden als bei der Apparatur von E. Fischer und C. Harries angegeben worden ist[2]). Dabei sei bemerkt, daß das Öl der Pfeifferschen Geryk-Ölluftpumpen nach privater Mitteilung nur etwa 0,01 mm Dampfdruck bei Zimmertemperatur besitzt, so daß diese Pumpen für die chemische Praxis ausreichen und teuren Quecksilberpumpen vorzuziehen sind, auch wenn man über größere Summen verfügt; sonst wird man sich nach wie vor mit den vom Verfasser angegebenen billigen Hilfsmitteln begnügen können[3]). Oder man wird aber die seiner Zeit bereits erwähnten Abkühlungsverfahren von Erdmann, Bedford (der übrigens bereits vor Wohl und Losanitsch das Kohlendioxydverfahren angewandt hat), Wohl und Losanitsch und Krafft anwenden. Daß übrigens, wie H. Meyer[4]) angibt, Krafft das Abkühlungsverfahren akzeptiert haben soll, beruht auf einem Irrtum. Krafft hat nur gezeigt, daß die Absorptionsmethode sehr vielseitig ausgestaltet werden kann. Der Verfasser zieht die direkten Pumpverfahren ebenfalls vor.

*Hansen.*

# Destillation.

## Zu 1. Bd. 247.

In bezug auf Destillationsapparate sind vor allem die von H. Stoltzenberg[5]) angegebenen Intensivkühler (Abb. 43 u. 44) nach den Erfahrungen des Verfassers ganz ausgezeichnet und sehr zu empfehlen. Sie sind bei kleinstem und handlichstem Format von größter Leistungsfähigkeit. Geliefert werden sie von Goetze, Leipzig, Härtelstraße.

Abbildungen 43 und 44. Intensivkühler nach Stoltzenberg.

## Zu 1. Bd. 256.

Einen anscheinend sehr zweckmäßigen Fraktionieraufsatz findet man beschrieben bei Hahn[6]), den Hugershoff-

[1]) Hansen, Ph. Ch. 74, 65 (1910).
[2]) Fischer u. Harries, B. 35, 2158 (1902).
[3]) Hansen, Dieses Handb. 1. Bd. 262 ff.
[4]) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 2. Aufl. S. 63.
[5]) Stoltzenberg, Z. Ang. 22, 351 (1909).
[6]) Hahn, B. 43, 419 (1910).

Leipzig liefert. Derselbe beschreibt auch eine Fraktioniervorrichtung[1]), die es gestattet, beim Fraktionieren unter vermindertem Druck die einzelnen Fraktionen durch verschiedene Dampfröhren zu leiten und sie auch nach der Kondensation voneinander getrennt zu halten, was für manche Zwecke nicht ohne Vorteil sein wird. Lieferant ist Altmann-Berlin.

## Zu 1. Bd. 257.

Eine Fraktioniervorrichtung, die es gestattet, bei vermindertem Druck auch hochschmelzende Stoffe zu destillieren, ohne daß sie im Übergangsrohr fest werden, hatte bereits Haehn[2]) empfohlen. Zweckmäßiger verfahren jedoch Bredt und v. d. Maaren-Jansen[3]). Letztere versehen nämlich das Dampfrohr mit einer elektrischen Innenheizvorrichtung, mit der man die Temperatur im Dampfrohr so regulieren kann, daß die Substanzen dauernd flüssig bleiben. Zur Bestimmung der Temperatur der Heizvorrichtung benutzen sie einen vorgelegten ähnlichen Heizkörper, durch den der Strom gleichzeitig hindurchgeht. Nach den Erfahrungen des Verfassers kann man sich viel einfacher helfen, wenn man bei einer gewöhnlichen Brühlschen Fraktioniervorrichtung eine Platindrahtschlinge in das Destillierrohr einführt, deren Zuleitungen in das Rohr in der Nähe des Kolbenliedes eingeschmolzen werden; durch vorsichtiges Regulieren eines durchgeschickten Stromes kann man dann ohne weiteres die Substanzen gerade eben flüssig halten. Benutzt man eine Brühlsche Vorlage, so schiebt man eine solche Spirale, deren eine Zuleitung durch eine Glaskapillare isoliert zurückgeleitet wird, von unten bis in das nicht zu eng gehaltene Destillierrohr ein, während die Zuleitungen zurückgebogen und durch den seitlichen Gummistopfen der Brühlschen Vorlage isoliert herausgeführt werden. Diese einfache Vorrichtung läßt sich bequem reinigen und erneuern.

## Zu 1. Bd. 280.

Über Wasserdampfdestillation kann man sich neuerdings in bezug auf praktische Fragen jeder Art — Destillation mit Wasserdampf, bei Minder- und Überdruck, mit Überhitzung, ebenso fraktionierte Destillation mit Wasserdampf, sowie über Siedepunktslitteratur — sehr bequem und in manchen Fällen richtig informieren in dem kürzlich erschienenen Buche von v. Rechenberg über „Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation“[4]), wenngleich der Verfasser sich manchen Ansichten, die in diesem Werke entwickelt werden, nicht anzuschließen vermag. Das gilt vor allem für das Kapitel über Siedepunktsbestimmung und Destillation bei vermindertem Druck, worüber das Nähere aus mehreren Publikationen des Verfassers zu ersehen ist[5]), sodann auch z. B. für die Betrachtungen über Überhitzungsdestillation.

Der Inhalt des Kapitels „Expansion von gespanntem Wasserdampf“ auf S. 399 des genannten Werkes ist vollkommen verfehlt und beruht auf einem völligen Mißverstehen des betreffenden Kapitels aus dem Buche von Zeuner, „Technische Thermodynamik“. Denn es ist bekannt, daß gesättigter Wasserdampf sich bei einer Expansion zunächst auf adiabatischem Wege nicht, wie von v. Rechenberg angenommen wird, in überhitzten Dampf verwandelt, sondern sich teilweise kondensiert resp. bei einer Ausdehnung auf isothermem Wege unter sonst gleichen Bedingungen nicht unwesentliche Energiemengen verbraucht. Man soll daher bei einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf niemals Dampf von höherem Druck direkt in die mit der Atmosphäre in freier Verbindung stehende Substanz leiten, sondern der Druck des Dampfes darf beim Eintritt in die Flüssigkeit den Atmosphärendruck nicht wesentlich übertreffen, muß also vorher auf nahezu 1 Atm. reduziert werden.

Will man demnach durch Expansion gesättigten, hochgespannten Wasserdampfes

---

[1]) Hahn, B. 43, 1725 (1910). [2]) Haehn, Z. Ang. 19, 1669 (1906).
[3]) v. d. Mauren-Jansen, A. 367, 354 (1909). [4]) Leipzig (1910).
[5]) Hansen, J. pr. 80, 449 1909); 81, 282 (1910) u. Ph. Ch. 74, 65 (1910).

überhitzten Wasserdampf von niederem Druck erzeugen, so kann das nur durch Herabdrosseln des Dampfes bis auf 1 Atmosphäre geschehen, bevor er in die Substanz eintritt. Das direkte Einleiten hochgespannten gesättigten Dampfes in eine unter Atmosphärendruck stehende Flüssigkeit stellt also eine Energieverschwendung vor und ist daher praktisch ohne Erfolg. Es ist aus diesen Gründen nicht verwunderlich, wenn nach v. Rechenbergs Erfahrungen — er schiebt das auf Kondensationsverluste durch Abkühlung — bei einer solchen Destillationsweise schlechte Resultate erzielt werden.

*Hansen.*

# Nachträge zum zweiten Bande.

## Oxydation und Reduktion.

**Zu 2. Bd. 5 ff.**

### A. Oxydation.

### IV. $CH_2OH \rightarrow CHO$.

#### 6. Oxydation von Ketonalkoholen usw.

Ketosen (mit der Gruppe $CO \cdot CH_2OH$) werden durch **Methylphenylhydrazin** zu *Osazonen* oxydiert, während Aldosen nur Hydrazone liefern. Das Verfahren eignet sich auch zur Trennung z. B. von Mannose und Fruktose oder Glukose und Fruktose [1]).

### V. $CH_2OH \rightarrow COOH$.

Auch die fetten Alkohole lassen sich durch **Permanganat** bequem zu *Fettsäuren* oxydieren. Aus 100 g Isobutylalkohol, 30 g Natriumhydroxyd, 300 g Wasser und 280 g Permanganat (in 5,5 l Wasser) erhält man 84% Ausbeute an *Isobuttersäure* [2]). Auch in schwefelsaurer Lösung gelingt die Oxydation [3]).

### XI. $CH \rightarrow C(OH)$.

#### 4. Hydroxylierungen von Chinonen, speziell in der Anthrachinonreihe.

Hydroxylierungen von Chinonen gelingen häufig leicht in alkalischer Lösung durch den **Luftsauerstoff.** So geht Dinaphtyldichinon über in *Dioxydinaphtyldichinon* [4]), Juglon in Oxyjuglon [5]), $\alpha$-Naphtochinon in Oxynaphtochinon [6]). Auch mit **Wasserstoffsuperoxyd** kann in alkalischer Lösung eine analoge Hydroxylierung erfolgen [7]). Doch wird Phenanthrenchinon hierdurch, wie auch andere $\alpha$-Diketone, glatt abgebaut und zwar zu *Diphensäure* (vgl. Oxyd. XVI,

[1]) Neuberg, B. 35, 962 ff (1902). [2]) Fournier, Bl. [4] 5, 920 (1909).
[3]) G. Schultz, B. 42, 3612 (1909). [4]) Korn, B. 17, 3020 (1880).
[5]) Mylius, B. 18, 469 (1889). [6]) Kowalski, B. 25, 1658 (1892).
[7]) Rohde und Dorfmüller, B. 43, 1366 (1910).

8. S. 92) und bei chinoiden Farbstoffen, wie z. B. beim Kristallviolet oder Fuchsin findet ebenfalls keine Hydroxylierung statt, sondern Abbau zu substituierten Benzophenonen[1]) (vgl. S. 95).

## XIII. Herausoxydation von Wasserstoffatomen, die nicht an das gleiche Kohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden sind.

*(Intramolekulare Oxydationen.)*

### 3. Wasserstoffentziehung bei heterozyklischen Ringsystemen und der Gruppe $CH_2 \cdot NH$ in offener Kette.

Phenylpyrazolidone lassen sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel wie Silberlösung, Fehlingsche Lösung, Quecksilberoxyd, am besten in alkoholischer Lösung durch die berechnete Menge **Eisenchlorid** zu *Phenylpyrazolonen* oxydieren[2]).

Pyrazolinderivate, wie die Pyrazolinkarbonsäureester, gehen leicht durch die Einwirkung von **Brom** in Schwefelkohlenstoff in die wasserstoffärmeren *Pyrazolkarbonester* über[3]):

$$NH\langle\begin{matrix} CH(COOR) - CH_2 \\ N = C(COOR) \end{matrix} \longrightarrow NH\langle\begin{matrix} C(COOR) = CH \\ N = C(COOR) \end{matrix}$$

Von den Verbindungen, die die Gruppe $CH_2 \cdot NH$ in offener Kette enthalten, lassen sich z. B. die Substanzen vom Typus des Benzylphenylhydrazins $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ schon durch den **Luftsauerstoff** (wie durch die verschiedensten anderen Oxydationsmittel) zu *Benzalhydrazonen*, z. B. $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ oxydieren, während die Oxydation zum Azokörper nicht gelingt[4]). (Vgl. dagegen unten Oxydation XXII, 2.)

Phenylhydrazoessigsäure geht durch **ammoniakalische Kupferlösung** glatt in *Glyoxylsäurephenylhydrazon* über[5]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOH.$$

## XIV. Verknüpfung von Kohlenstoffatomen usf.

### 2. Verknüpfung von Methylengruppen.

Pyrazolone lassen sich durch **Phenylhydrazin** leicht zu *Bispyrazolonen* oxydieren, bei den in 4-Stellung alkylierten Pyrazolonen erfolgt der Vorgang am besten durch **salpetrige Säure**[6]).

$$2\ \begin{matrix} N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \\ \| \qquad\qquad | \\ CH_3 \cdot C \text{———} CH_2 \end{matrix} + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = \begin{matrix} N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \qquad CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N \\ \| \qquad\qquad | \qquad\quad | \qquad\qquad \| \\ CH_3 \cdot C \text{———} CH \text{—} CH \text{———} C \cdot CH_3 \end{matrix} + NH_3 + C_6H_5NH_2$$

Phenylmethylpyrazolon — Bisphenylmethylpyrazolon

Oxydiert man Pyrazolone mit kochender **Eisenchlorid-** oder **Platin-**

---

[1]) v. Georgievics, B. 38, 884 (1905); Perkin jun., Proc. Chem. Soc. 23, 166 (1907).
[2]) Knorr und Duden, B. 25, 764 (1892); Duden, B. 26, 120 (1893).
[3]) Buchner, A. 273, 228 (1893). [4]) Schlenk, J. pr. 78, 52 (1908).
[5]) Elbers, A. 227, 354 (1885).
[6]) Knorr, A. 238, 167, 174 (1887); B. 20, 2548 (1887).

**chloridlösung,** so entstehen Körper der *Pyrazolblaureihe,* die auch aus den obigen Bispyrazolonen leicht durch Oxydationsmittel, wie **Eisenchlorid, Bromwasser, salpetrige Säure, Salpetersäure** entstehen, indem die Wasserstoffatome der beiden Methingruppen austreten [1]).

## XV. Addition von Hydroxylen und von Sauerstoff an Doppelbindungen.

### 5. Bildung von Oxyden durch Addition von Sauerstoff.

Bei der Einwirkung von **Benzoylhydroperoxyd** [2]) $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ auf ungesättigte Verbindungen erhält man in neutralen Lösungsmitteln bei niederer Temperatur *Oxyde,* woraus durch Hydratation *Glycole* hervorgehen.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH + {>}C:C{<} = C_6H_5 \cdot COOH + {>}\overset{\quad O \quad}{C - C}{<}$$

So liefert z. B. Oktylen *Oktylenoxyd,* Allylalkohol *Allylalkoholoxyd,* Geraniol ebenso *Geraniolmonoxyd* und *-dioxyd,* Limonen *Limonenmon-* und *-dioxyd* [3]).

## XVI. Oxydativer Abbau.

### 3a. Abbau aromatischer Oxyaldehyde zu mehrwertigen Phenolen.

Die aromatischen p- und o-Oxyaldehyde sowie -ketone werden in alkalischer Lösung durch 2—3%iges **Wasserstoffsuperoxyd** zum Teil sehr glatt zu *mehrwertigen Phenolen* oxydiert,

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CHO} + H_2O_2 = C_6H_4{<}^{OH}_{OH} + HCOOH,$$

nicht dagegen zur zugehörigen Oxysäure. Salizylaldehyd und p-Oxybenzaldehyd liefern fast quantitativ *Brenzkatechin* und *Hydrochinon.* Ebenso verhalten sich die Halogen-, Oxy- und Nitroderivate der genannten Oxaldehyde.

Ebenso wirken Natrium- und Bariumsuperoxyd, Carosche Säure, während alle übrigen Oxydationsmittel, wie Blei- oder Mangansuperoxyd, Silberoxyd, Permanganat, Ferrizyankalium usw. meist die entsprechende Oxysäure geben [4]).

### 4. Abbau der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ bez. $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ und $R \cdot CH_2CH_2 \cdot COOH$ zu $R \cdot CHO$ bez. $R \cdot COOH$.

Aldehyde der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ sind durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid in *enol*-Acetate umwandelbar, z. B.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3,$$

die ihrerseits durch Oxydation mit **Ozon** oder **Permanganat** in Acetonlösung leicht zu Aldehyden und Säuren bez. Ketonen abzubauen sind. *enol*-Phenyl-

[1]) Knorr, A. 238, 171 (1887).
[2]) Darstellung vgl. Baeyer-Villiger, B. 33, 1569 (1900).
[3]) Prileschajew, B. 42, 4811 (1909).
[4]) Dakin, Amer. Chem. Journ. 42, 477 (1909); C. 1910, I 634.

acetaldehydacetat geht so glatt in *Benzaldehyd,* der *enol*-Kamphenilanaldehyd in *Kamphenilon* über,

$$C_8H_{14}:C:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow C_8H_{14}:CO$$

*enol*-Noreksantalal in *Teresantalsäure*

$$C_9H_{13}\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \longrightarrow C_9H_{13}\cdot COOH.$$

Aus der Bildung einer Säure ist auf die Gruppe $R\cdot CH_2\cdot CHO$, aus der Bildung eines Ketons auf die Gruppe $R_2\cdot CH\cdot CHO$ zu schließen [1]).

### 7. Abbau der α-Oxy- und α-Aminosäuren zu Aldehyden bez. Ketonen.

Die α-Aminosäuren lassen sich sehr gut durch **unterchlorigsaures Natron** zu den nächst niederen Aldehyden abbauen; man erwärmt mit etwa $^4/_{10}$ n. Hypochloritlösung und erhält z. B. aus 5 g Leuzin 2,5 g *Isovaleraldehyd.* α-Aminovaleriansäure liefert quantitativ *Isobutyraldehyd*, Glutaminsäure ebenso den *Halbaldehyd der Bernsteinsäure* $CHO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, Tyrosin *p-Oxyphenylacetaldehyd,* Histidin *β-Imidazolylacetaldehyd* [2])

$$\begin{matrix} & NH & CH \\ CH\langle & & \| \\ & N & C\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & NH & CH \\ CH\langle & & \| \\ & N & C\cdot CH_2\cdot CHO \end{matrix}$$

## XXII. NH·NH ⟶ N=N.

### 1. Aromatische Hydrazoverbindungen.

Im ersten Absatz muß es heißen:

Hydrazobenzol, wie alle Substitutionsprodukte, werden schon durch den **Luftsauerstoff,** leicht allerdings nur **bei Gegenwart von Alkali** [3]) (in siedender alkoholischer Lösung), oder durch die Halogene zu Azokörpern oxydiert. Erhitzen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd bewirkt ebenfalls (wohl durch den Luftsauerstoff) die Oxydation zum *Azobenzol* [4]).

### 2. Fette Hydrazoverbindungen.

Fette Hydrazokohlenwasserstoffe lassen sich leicht durch **Kaliumchromat** zu fetten *Azokohlenwasserstoffen* oxydieren. So liefert das Hydrazomethan das gasförmige *Azomethan,* das durch Abkühlung sich zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit verdichtet [5]). Auch durch **salpetrige Säure** gelingt die gleiche Oxydation [6]). Hydrazotriphenylmethan $(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3$ dagegen läßt sich durch Oxydationsmittel nicht zum Azokörper oxydieren, sondern liefert Triphenylkarbinol oder Triphenylmethyl [7]).

Dibenzylhydrazin wird durch **Wasserstoffsuperoxyd** und **Ammoniak** glatt in *ω-Azotoluol* verwandelt [8])

$$C_6H_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$$

---

[1]) Semmler, B. 42, 584, 962 (1909); B. 43, 1890 (1910).
[2]) Langheld, B. 42, 392, 2360 (1909).
[3]) Bistrzycki, B. 33, 476 (1900); Manchot und Herzog, A. 316, 331 (1901).
[4]) Bacovescu, B. 42, 2939 (1909). [5]) Thiele, B. 42, 2575 (1909).
[6]) Knorr, B. 42, 3523, Anm. 4 (1909). [7]) Wieland, B. 42, 3020 (1909).
[8]) Thiele, A. 376, 239 (1910).

## XXIII. Oxydation von Schwefelverbindungen.

### 3. Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden und Sulfonen.

Der Schluß des ersten Absatzes muß lauten:

Auch Wasserstoffsuperoxyd (30%ig) in Eisessig, das besonders gut verwendbar ist bei sehr empfindlichen Sulfiden, bildet leicht *Sulfoxyde,* aber erst bei Verwendung von mehr als zwei Molekülen *Sulfone*[1]). Sulfoxyde entstehen auch leicht aus Sulfiden mittels **nitroser Gase** in ätherischer Lösung, so z. B. *Phenylsulfoxyessigsäure* aus Phenylthioglykolsäure[2]).

Fettaromatische Sulfide, wie z. B. $CH_3S \cdot C_6H_4 \cdot SCH_3$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SCH_3$ geben in Eisessig, mit **Brom** behandelt, Bromide, z. B. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_3$, die durch verdünnte **Natronlauge** glatt in *Sulfoxyde*, z. B. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$ übergehen. Die Oxydation erfolgt weniger gut durch verdünnte ($^2/_1$ n.) Salpetersäure[3]). Die Bildung von *Disulfonen,* wie z. B. $CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ gelingt durch Erwärmen mit ($^2/_1$ n.) **Salpetersäure** und dann nachfolgendem Erhitzen mit ($^2/_1$ n.) **Salzsäure** oder durch Einwirkung von **Chlor** in 80%iger Essigsäure oder durch überschüssiges **Wasserstoffsuperoxyd**[4]).

### 5. Oxydation von Sulfinsäuren zu Sulfonsäuren, Sulfochloriden und Disulfonen.

Die in Form ihrer schwer löslichen Ferrisalze sehr leicht durch Eisenchlorid quantitativ abscheidbaren Sulfinsäuren werden in Sodalösung durch **Natriumhypochlorit** zu *Sulfochloriden* oxydiert[5]).

Gewisse aromatische Sulfinsäuren gehen in Eisessig durch feingepulvertes **Kaliumpermanganat** in *Disulfone* $R \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot R$ über, wenn man für ständiges Kühlen und Schütteln sorgt. In der Hauptmenge bilden sich aber daneben stets die Sulfosäuren. p-Xylolsulfinsäure gibt 17%, p-Toluolsulfinsäure bis zu 40% des Disulfons[6]). *Stoermer.*

---

Zur Überführung von Hämotoxylin in Hämatin kann man mit Vorteil $NaJO_3$ (Natriumjodat) verwenden. Vgl. Z. f. wiss. Mikroskopie u. f. mikr. Technik 20, 409 (1904). *P. Meyer* (Neapel).

---

Zu 2. Bd. 135 f.

## B. Reduktion.

## II. CHOH ⟶ $CH_2$.

### 1. Reduktion von fetten, fettaromatischen, aromatischen und hydroaromatischen Karbinolen.

Von den aromatischen sekundären Karbinolen sind die Dinaphtylkarbinole nicht leicht zu den Methanen reduzierbar. Vielmehr erfolgt bei der Einwirkung von Zink, Eisessig und etwas Salzsäure die Bildung von *Dinaphtofluorenen,*

[1]) Hinsberg, B. 41, 2838 (1908); Gazdar und Smiles, Soc. 93, 1833 (1908); Hinsberg, B. 43, 289 (1910); Fries und Volk, B. 42, 1174 (1909).
[2]) Pummerer, B. 43, 1405 (1910).
[3]) Zincke und Frohneberg, B. 42, 2723 (1909); B. 43, 843 (1910).
[4]) Zincke und Frohneberg, B. 42, 2730 (1909); B. 43, 848 (1910).
[5]) Thomas, Soc. 95, 342 (1909). [6]) Hilditch, Soc. 93, 1524 (1908).

doch gelingt die gewünschte Reduktion zum *Dinaphtylmethan*, wenn man das Karbinol durch Salzsäure zunächst in das Karbinolchlorid verwandelt, dies mittels Magnesium und Kohlensäure in Dinaphtylessigsäure und hieraus durch Destillation Kohlendioxyd abspaltet[1]):

$$(C_{10}H_7)_2CHOH \rightarrow (C_{10}H_7)_2CHCl \rightarrow (C_{10}H_7)_2CH \cdot COOH \rightarrow (C_{10}H_7)_2CH_2$$

Leicht gelingt die direkte Reduktion der Karbinole indessen durch Behandeln mit **Eisessig-Jodwasserstoff**[2]). (S. genaueres Red. III 1 in diesem Nachtrag.)

## III. C(OH) ⟶ CH.

### 1. Reduktion der tertiären Alkohole.

Die bei vielen Triphenylkarbinolen leicht durch Zink und Eisessig erfolgende Reduktion zu *Triphenylmethanen* gelingt schlecht bei den halogenierten Triphenylkarbinolen, mit über 90 % Ausbeute dagegen, wenn man die Karbinole in mit **Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig** löst, aufkocht und nach sofortigem Abkühlen in natriumbisulfithaltiges Wasser gießt[4]).

10 g Triphenylkarbinol liefern so 9 g *Triphenylmethan*, 5 g Benzilsäure 4,5 g *Diphenylessigsäure,* 8,1 g o-Chlortriphenylkarbinol 6,9 g *o-Chlortriphenylmethan*, 7,5 g Tri-p-bromtriphenyl-karbinol 6,9 g *Tri-p-bromtriphenylmethan* usf.

Die Reduktion der Triphenylmethanfarbstoffe zu *Leukobasen* gelingt durch **Zink in saurer Lösung** oder **Schwefelammon,** weit besser aber durch **Natriumhydrosulfit,** dessen Reduktionsvermögen durch den Zusatz kleiner Mengen **Zinkstaub** katalytisch sehr beschleunigt wird.

**Darstellung von Hexamethyl-paraleukanilin.** Man löst 5 g Kristallviolett in 100 ccm Alkohol heiß auf, gibt 10—15 g Hydrosulfit, gelöst in wenig Wasser, und gleichzeitig $^1/_2$ g Zinkstaub hinzu und fällt nach Entfärbung mit heißem Wasser und Ammoniak die Leukobase.

Ebenso werden Malachitgrün und Pararosanilin reduziert[5]).

## VI. CO ⟶ CHOH.

### 6. Reduktion von Aminoketonen.

Von den Aminoketonen, die im freien Zustande, also ohne in ringförmige Verbindungen überzugehen, beständig sind, also den ε- und ζ-Aminoketonen, gehen erstere bei der Reduktion mit naszierendem Wasserstoff, z. B. **Natrium und Alkohol,** in *heptazyklische Basen* über,

$$NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow \underbrace{NH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH}\cdot CH_3,$$

letztere ganz oder zum größeren Teil bei der Behandlung mit demselben Mittel in *Oxyamine*[6]), z. B.

$$NH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot C_6H_5 \longrightarrow NH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$$

---

[1]) Schmidlin und Massini, B. 42, 2387 (1909); Schmidlin und Huber, B. 43, 2828 (1910). [2]) Tschitschibabin, B. 44, 445 (1911).
[3]) Gomberg, B. 39, 2589 (1906).
[4]) Tschitschibabin, B. 44, 441 ff., 1105 (1911).
[5]) O. Fischer und Fritzen, J. p. 79, 562 (1909).
[6]) Gabriel, B. 42, 1249, 1259, 4057 (1909); B. 43, 356 (1910).

# XI. COOH ⟶ $CH_2OH$.

## 1. Reduktion von Säuren, Säureanhydriden und -chloriden zu Alkoholen, von Laktonen zu Glykolen.

Ähnlich wie die Ester zu Alkoholen (vgl. 2.) lassen sich die Laktone durch **Natrium und Alkohol** zu *Glykolen* reduzieren, und zwar zum Teil mit recht guten Ausbeuten.

**Darstellung.** Man versetzt 5 g Lakton mit 100 ccm absol. Alkohol und trägt schnell 15 g Natrium ein. Nach Beendigung der Reaktion treibt man den Alkohol durch Wasserdampf ab und zieht das mit Ammonsulfat ausgesalzene Glykol mit Äther aus, das dann im Vakuum destilliert wird.

Nach diesem Verfahren geht z. B. Valerolakton in das Glykol $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ über, Kumarin in *o-Oxydihydro*-zimtalkohol $C_6H_4\langle^{OH}_{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH}$; auch ε-Laktone sind reduzierbar [1]).

# XIII. Addition von Wasserstoff an mehrfache Kohlenstoffbindungen.

## 2. Addition von Wasserstoff an Olefinverbindungen der Fett-, Terpen- und Benzolreihe.

Wie schon S. 177 ausgeführt, sind konjugierte Doppelbindungen in Terpenkohlenwasserstoffen, im Gegensatz zu den rein aliphatischen Olefinkörpern, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol zuweilen nicht, wohl aber durch wiederholte Behandlung mit **Natrium und Amylalkohol** reduzierbar, wobei einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. So geht Karvenen (II) in *Δ²-Tetrahydrozymol* (I) über [2]):

$CH_3$ $CH_3$ $CH_3$

I ⟵ II ⟵ III · Cl

$CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$

Ebenso liefert Menthatrien ein Dihydroderivat [3]). Die an den konjugierten Doppelbindungen halogenierten Diëne werden dagegen, obwohl sie in manchen Fällen ganz intakt bleiben und wie das Chlorkarvenen III, nur enthalogeniert werden [4]), in anderen Fällen doch auch reduziert und zwar schon durch **Natrium und Äthylalkohol,** doch sind die entstehenden Produkte nicht immer der Thieleschen Regel gemäß konstituiert, sondern es kann die Wasserstoffaddition auch unsymmetrisch erfolgen. So liefert Chlorisoterpinolen (IV) neben *Δ³-Menthen* (V) auch *Δ⁴⁽⁸⁾-Menthen* (VI), ferner wahrscheinlich *Isoterpinolen* (VII) und vielleicht *Δ²-Menthen* (VIII) [5]).

---

[1]) Semmler, B. 39, 2851 (1906).
[2]) Semmler, B. 42, 526 (1909).
[3]) Rupe und Liechtenhan, B. 39, 1121 (1906).
[4]) Semmler, B. 41, 4474 (1908).
[5]) Auwers, B. 42, 4895 (1909).

IV $CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$ · Cl  V $CH_3$ / $CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$  VI $CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$  VII $CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$  VIII $CH_3$ / $CH_3 \cdot CH \cdot CH_3$

Das 5-Chlor-$\Delta^{3,5}$-dihydro-m-Xylol (I) geht schon beim Behandeln mit **Natrium** und **feuchtem Äther** leicht in den zugehörigen chlorfreien Kohlenwasserstoff (II) über, bei längerer Einwirkung oder mit Natrium und Alkohol bildet sich dagegen *Tetrahydro-m-xylol* [1]) (III):

I. $CH_3$ $CH_3$ Cl ⟶ II. $CH_3$ $CH_3$ ⟶ III. $CH_3$ $CH_3$

Manche ungesättigten Kohlenwasserstoffe lassen sich bei Gegenwart von **Platinmohr** (vgl. XIII, 3) zuweilen sehr gut durch **Wasserstoff** bei niedriger Temperatur glatt reduzieren. So geht Zyklookten beim Einleiten von Wasserstoff in die unverdünnte Substanz in *Zyklooktan* über [2]). Auch Pinen, Kamphen, Limonen, Thujen und Sabinen sind so reduzierbar [3]). Sehr gut läßt sich auch ebenso eine Lösung von **kolloidalem Palladium** zur Reduktion von olefinischen Kohlenwasserstoffen benutzen, Äthylen wird so in theoretischer Menge zu *Äthan* reduziert [4]).

### 5. Reduktion ungesättigter Ketone zu gesättigten Ketonen.

Die Reduktion aliphatischer $\alpha$-$\beta$-ungesättigter Ketone nach Sabatier-Senderens erfolgt (vgl. S. 183) zunächst ausschließlich so, daß gesättigte monomolekulare Ketone sich bilden und keine bimolekularen Diketone. In geringer Menge entstehen gesättigte sekundäre Alkohole, bei höherer Temperatur auch Kohlenwasserstoffe. Völlig anders verhalten sich die entsprechenden zyklischen Ketone, sie gehen der Hauptsache nach in Kohlenwasserstoffe und deren Derivate über; so das Dimethylzyklohexenon in *Dimethylzyklohexan,* Methyl-1-zyklohexen-1-on-3-karbonester-6 (Hagemanns Ester) in *Tetrahydrotoluylsäureester* [5]).

Sehr glatt läßt sich die Reduktion der ungesättigten Ketone zu gesättigten Ketonen unter Anwendung von **Palladium** als Katalysator ausführen, wenn man die zu reduzierende Substanz in alkoholischer Lösung mit einer wässrigen Lösung von Palladiumchlorür und Gummi arabicum derartig mischt, daß eine klare Lösung entsteht und in diese **Wasserstoff** unter Druck einpreßt. So geht Isophoron in *Dihydroisophoron* (82% Ausbeute) über, der Hagemannsche Ester zu 94% in *Methyl-1-zyklohexanon-3-karbonsäureester-6:*

$C(CH_3)_2$; $H_2C$, $CH_2$; $OC$, $C \cdot CH_3$; $CH$ — Isophoron ⟶ $C(CH_3)_2$; $H_2C$, $CH_2$; $OC$, $CH \cdot CH_3$; $CH_2$ — Dihydroisophoron

$C \cdot CH_3$; $COOR \cdot HC$, $CH$; $H_2C$, $CO$; $CH_2$ — Hagemanns Ester ⟶ $CH \cdot CH_3$; $COOR \cdot CH$, $CH_2$; $H_2C$, $CO$; $CH_2$ — Methylzyklohexanon-karbonester

[1]) Auwers und Peters, B. 43, 3112 (1910).
[2]) Willstätter und Waser, B. 43, 1181 (1910).
[3]) Vavon, C. r. 149, 997 1909; Tschugajew und Fomin, C. r. 151, 1058 (1910).
[4]) Paal und Hartmann, B. 43, 3546 (1910). [5]) Skita, B. 41, 2938 (1908).

Etwas anders verhalten sich aliphatische $\alpha$-$\beta$-ungesättigte Ketone und Aldehyde. So liefert Phoron $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$ unter den gleichen Bedingungen *Diisobutylkarbinol* $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, Zitral neben *Zitronellal* und *Zitronellol* einen bimolekularen Aldehyd. Das Zyklozitral dagegen liefert glatt den gesättigten *Trimethylhexahydrobenzaldehyd* [1]:

```
CH3   CH4                    CH3   CH3
   \ /                          \ /
    C                            C
  /   \                        /   \
H2C     C · CHO    ——→     H2C     CH · CHO
H2C     C · CH3            H2C     CH · CH3
  \   /                        \   /
   CH2                          CH2
```

### 6. Reduktion ungesättigter Säuren.

Amylalkoholische Lösungen von **Natriumamylat** reduzieren nach 20-stündigem Kochen Zimtsäure glatt zu *Hydrozimtsäure* [2]).

In bestimmten Fällen kann auch **Zinkstaub und Alkali** zur Reduktion ungesättigter Säuren verwandt werden. So geht Kumarin beim Erhitzen damit in *Melilotsäure* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix}\right.$ über, wobei daneben zwei isomere Tetrahydro-*Dikumarsäuren* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ CH_2\cdot \underset{COOH}{CH} - \underset{COOH}{CH}\cdot CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (mit OH am zweiten $C_6H_4$) entstehen. Abweichend verhalten sich die im Pyronkern substituierten Kumarine, die unter Kohlensäureverlust und Wasseraufnahme in *Oxythymole* und deren Umwandlungsprodukte übergehen [3]).

$\beta$-$\gamma$-ungesättigte Säuren bleiben unter Umständen sogar bei der Behandlung mit **Natrium und Alkohol** unhydriert. So liefert der eine semizyklische Bindung enthaltende Pulegensäureester bei dieser Reduktion wohl einen primären Alkohol, aber die dabei nicht angegriffene Säure bleibt ungesättigt [4]).

```
      CH · CH3                          CH · CH3
     /      \                          /      \
H2C          CH · COOCH3   ——→    H2C          CH · CH2OH
H2C —————— C : C(CH3)2            H2C —————— C : C(CH3)2
```

Durch **kollodiales Palladium** (Darst. vgl. Paal u. Amberger, B. 37, 132 (1904); 38, 1398 (1905)) wird die Phenylpropiolsäure zunächst glatt in die labile Form der *Zimtsäure* (Allo- oder Isozimtsäure) übergeführt, wobei nur Spuren von Zimtsäure gebildet werden. Erst durch überschüssigen Wasserstoff wird *Hydrozimtsäure* gebildet [5]).

In ähnlicher Weise wird eine aliphatische Acetylenverbindung, die Oktadiinsäure, $COOH\cdot C\vdots C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\vdots C\cdot COOH$, tagelang bei Gegenwart von **Platinschwarz** mit Wasserstoff behandelt, quantitativ zu *Korksäure* $COOH\cdot(CH_2)_6\cdot COOH$ reduziert [6]) und die olefinischen Säuren Maleïn-, Fumar-, Zimt- und Erukasäure quantitativ zu *Bernsteinsäure*, *Phenylpropionsäure* und *Behensäure* [7]).

---

[1]) Skita, B. 42, 1627 (1909); Skita und Paal, D.R.P. 230724 (1911).
[2]) Diels und Rhodius, B, 42, 1072 (1909).
[3]) Fries u. Fickewirth, A. 362, 30 (1908). [4]) Rupe u. Bürgin, B. 43, 1228 (1910).
[5]) Paal und Hartmann, B. 42, 3930 (1209).
[6]) Lespiau und Vavon, C. r. 148, 1331 (1909). [7]) Vavon, C. r. 149, 997 (1909).

### 10. Reduktion ungesättigter Amine.

Amine mit ungesättigten Gruppen lassen sich durch **Natrium und Alkohol** nur selten (vgl. Red. XIII. 9 S. 192) zu gesättigten Aminen reduzieren. In den meisten Fällen versagt die Methode, ebenso wie die von Sabatier und Senderens, so beim *des*-Dimethylgranatanin, Tropidin und dem sogenannten Dimethylpiperidin. Hier gelingt es indessen nach der Fokinschen Methode (vgl. Red. XIII, 6, S. 184) mittels Platinmohr und Wasserstoff bei deren Einwirkung auf die unverdünnte Substanz die genannten ungesättigten Basen glatt zu reduzieren und zwar zu *Dimethylaminozyklooktan, Tropan* und 1-Dimethylaminopentan [1]).

$$\begin{array}{ccc} & N(CH_3)_2 & \\ CH_2 - & CH & - CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 - & CH & = CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & N(CH_3)_2 & \\ CH_2 - & CH & - CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 - & CH_2 & - CH_2 \end{array}$$

*des*--Dimethyl-granatanin — Dimethylamino-zyklooktan

Auch quartäre Ammoniumsalze mit ungesättigten Gruppen sind weder in saurer Lösung durch Zinn und Salzsäure, noch in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam reduzierbar. Chinolinjodallylat z. B. geht nur in N-Allyltetrahydrochinolin über [2]), andere wie die Trialkylstyrylammoniumchloride z. B. $(CH_3)_3N(CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)Cl$ werden in *Trialkylamin* und *Phenylpropylen* $CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ gespalten [3]).

## XIV. Addition von Wasserstoff an C:N, Reduktion von Aldimen, Oximen, Hydrazonen.

### 1. Reduktion von Aldimen (oder Anilen) usf.

Die Isatinanile, z. B. $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} NH \\ C \end{array}\right\rangle\begin{array}{l} CO \\ = NC_6H_5 \end{array}$ lassen sich leicht bei Gegenwart von Alkali durch **Natriumhydrosulfit** zu *Leukoanilen,* z. B. $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} NH \\ CH \end{array}\right\rangle\begin{array}{l} CO \\ - NHC_6H_5 \end{array}$ reduzieren, die in der Wärme sofort bei weiterer Reduktion mit Hydrosulfit oder Schwefelammon in *Indoxyle* übergehen [4]).

### 2. Reduktion von Phenylhydrazonen zu primären Aminen und Hydrazinen.

Reduziert man die Phenylhydrazone aromatischer (nicht aliphatischer) Aldehyde in alkalischer Lösung mit **Natriumamalgam,** so erhält man glatt *Hydrazine* [5]).

**Darstellung von β-Benzylphenylhydrazin.** 50 g Benzaldehydphenylhydrazon werden in 600 ccm siedendem Alkohol mit 850 g 3%igem Natriumamalgam 12—15 Stunden

---

[1]) Willstätter und Waser, B. 43, 1176 (1910).

[2]) Wedekind, B. 35, 183 (1902); 36, 3791 Fußnote 2 (1903).

[3]) Emde, B. 42, 2590 (1909). [4]) Pummerer u. Göttler, B. 43, 1380 (1910).

[5]) Schlenk, J. pr. 78, 50 (1908), bez. der Reduktion des Glyoxylsäurehydrazons vergl. Elbers, A. 227, 354 (1885).

lang unter Einleiten von Kohlensäure reduziert. Man erhält das sich leicht an der Luft wieder oxydierende Hydrazin in einer Ausbeute von 80—85 % der Theorie.

Ebenso liefern Hydrazone mit **Natrium und Alkohol** *Hydrazine*, z. B. Thujylidenhydrazon $C_{10}H_{16}:N \cdot NH_2$ *Thujylhydrazin* $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot NH_2$ [1]).

# XV. Ersatz von Halogen durch Wasserstoff.

## 4. Ersatz von Halogen an olefinischen Doppelbildungen durch Wasserstoff.

Im vorletzten Absatz (S. 207) muß der Schluß jetzt lauten:

Ebenso verhält sich das 1, 4, 6-Tribrom-2-brommethyl-5-methylkumaron, das durch Zink und alkoholische Salzsäure nur in 1, 4, 6-Tribrom-2, 5-dimethylkumaron übergeht [2]).

Br O / $CH_3$ / Br · Br · $CH_2Br$ ⟶ Br O / $CH_3$ / Br · Br · $CH_3$

# XVII. $NO_2 \longrightarrow NH_2$.

## 7. Reduktionen mittels Natriumhydrosulfit.

Nach neueren Beobachtungen lassen sich auch zahlreiche Nitroverbindungen recht glatt zu Aminen reduzieren, oft besser als mit anderen Reduktionsmitteln. So gehen o- und m-Nitrobenzaldehyd in wäßriger Suspension durch Natriumhydrosulfit in die entsprechenden *Aminoaldehyde* [3]) über.

4-Nitro-1-acetylkumaron läßt sich besser als nach allen anderen Methoden in alkoholischer Lösung durch Hydrosulfit, in Wasser gelöst, zum zugehörigen Amin reduzieren, das dann durch Alkali ausgefällt wird [4]). Nitro- (oder Nitroso-)pyrazolderivate, wie das 1-Naphtyl-4-nitro-5-methyl-3-pyrazolon oder das 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-anilinopyrazol werden mit größter Leichtigkeit und sehr guter Ausbeute auf dieselbe Weise in die sonst schwerer zugänglichen Amine übergeführt [5]).

Nitrokarbazole werden in alkohol.-alkalischer Lösung durch Natriumhydrosulfit zu den sofort rein weiß ausfallenden *Aminokarbazolen* reduziert [6]). Auch in Eisessig- oder Acetonlösungen lassen sich solche Reduktionen gut ausführen, z. B. beim o-Nitrophtalanil [7]).

# XVIII. $NO_2(NO_2H) \longrightarrow NHOH(NOH)$; $NO_2 \longrightarrow NO$; $NO \longrightarrow NOH$.

## 5. Reduktion von Dioxim-peoxyden zu Oximen.

Um die Peroxyde von $\alpha$-Diketondioximen in die zugehörigen Oxime zu verwandeln, ist sehr vorsichtige Reduktion erforderlich. Sie gelingt in alkoholischer Lösung unter Verwendung von **Zinkstaub** und der berechneten Menge in Alkohol gelöstem **Eisessig**.

---

[1]) Kishner, C. 1911, I, 221.
[2]) Baeyer und Seuffert, B. 34, 50 (1901); Fries, A. 372, 205 (1910).
[3]) Bayer & Co., D.R.P. 218364 (1910).
[4]) F. Kersten, Derivate des Nitrokumarons, Diss. Rostock 1910, S. 38.
[5]) Risse, Diss. Rostock 1909, S. 46; Thon, Diss. Rostock 1910, S. 69.
[6]) Ziersch, B. 42, 3798 (1909). [7]) Rupe und Thieß, B. 42, 3798 (1909).

**Darstellung von Dibenzoylglyoxim.** Man löst z. B. 2,5 g Dibenzoylglyoximperoxyd in 60 ccm Alkohol, versetzt unter Kühlung mit 4 g Zinkstaub und hierauf unter Umschütteln mit der berechneten Menge in Alkohol gelösten Eisessigs. Die filtrierte Flüssigkeit wird schwach angesäuert und in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag schließlich aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhält *Dibenzoylglyoxim* $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Analog erhält man aus Benzildioximperoxyd das *γ-Benzildioxim* [1]) u. a.

## XXI. Addition von Wasserstoff an die Stickstoffdoppelbindung. Spaltung zwischen N:N.

### 2. Reduktion von Diazo- und Triazoverbindungen.

Die Triazoverbindungen, z. B. α-Triazopropionester $CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot COOR$ lassen sich leicht zu Aminen reduzieren. Der genannte Ester gibt mit **Aluminiumamalgam** in feuchtem Äther *Alaninester;* Triazoäthylalkohol $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ gibt mit **Zinnchlorür und Salzsäure** *Aminoäthylalkohol* $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ [2]).

## XXIII. Reduktion von Schwefel- und Selenverbindungen.

### 1. Reduktion von Sulfosäuren (Selenosäuren) zu Sulfinsäuren (Seleninsäuren), Merkaptanen (Selenophenolen) und Kohlenwasserstoffen.

Die Reduktion von Benzolselenosäure $C_6H_5 \cdot SeO_3H$ zu *Benzolseleninsäure* $C_6H_5 \cdot SeO_2H$ gelingt in wässriger Lösung durch Kochen mit konz. **Salzsäure** in Kohlensäureatmosphäre. Die weitere Reduktion von Seleninsäuren zu *Selenophenolen* gelingt leicht durch **Zink und Salzsäure,** ferner durch **Schwefelwasserstoff, schweflige Säure** [3]).

### 4. Reduktion von Disulfiden zu Merkaptanen.

Die Reduktion der Disulfide kann auch durch **Zinkstaub und Eisessig** oder **Zinkstaub und Schwefelsäure** erfolgen. Sogar nitrierte Disulfide kann man mit ersterem Mittel zu *Nitrothiophenolen* reduzieren [4]). Auch **Natriumsulfhydrat, Natriumsulfid** und **Natriumdisulfid** sind in alkalischer Lösung für letzteren Zweck verwendbar [5]).

$$4(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot)_2 + 2\,Na_2S + 6NaOH = 8\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SNa + Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O$$

Zystin wird durch **Zinn und Salzsäure** zu *Zystein* reduziert [6]) und die Reduktion der Dithiosalizylsäure zu farbloser *α-Thiosalizylsäure* gelingt am besten in Eisessig mit **Zinn und konz. Salzsäure,** während bei Verwendung von **Zinkstaub** statt Zinn hauptsächlich gelbe β-Thiosalizylsäure entsteht [7]).

Auch in alkoholischer Lösnng lassen sich Disulfide durch alkalisches **Hydrosulfit** bei 50° gut reduzieren [8]).

---

[1]) Angeli, B. 25, 1960 (1892); 26, 528 (1893); G. 22, II, 475, 503 (1892).
[2]) Forster und Fierz, Soc. 93, 1859, 1865 (1908).
[3]) Stoecker u. Krafft, B. 39, 2197 (1906); Doughty, Am. Journ. 41, 326 (1909).
[4]) Leuckart, J. pr. 41, 195, 200 (1890).
[5]) Brand, B. 42, 3464 (1909). Höchster Farbwerke, D.R.P. 228868 (1910).
[6]) Baumann, Z. f. physiol. Chem. 8, 299 (1884).
[7]) Hinsberg, B. 43, 652 (1910).
[8]) Bayer u. Co., D.R.P. 206536 (1909).

## XIV. Reduktion von Phosphor- und Arsenverbindungen.

### 1. Reduktion von primären Verbindungen des 5-wertigen Arsens.

Alkylarsinsäuren gehen durch Behandeln mit **schwefliger Säure und Jodwasserstoff** in *Alkylarsinjodide* z. B. $CH_3AsJ_2$, durch gut gekühltes **Phosphortrichlorid** in *Alkylchlorarsine* über. Ebenso läßt sich die Kakodylsäure zu *Kakodylchlorid* reduzieren, ferner auch durch die berechnete Menge **Natriumhypophosphit**[1]:

$$2(CH_3)_2AsO_2H + 2\,PCl_3 = POCl_3 + PO_3H + HCl + 2(CH_3)_2AsCl$$
$$2(CH_3)_2AsO_2H + 2\,H_3PO_2 + 2\,HCl = 2\,H_3PO_3 + 2\,H_2O + 2(CH_3)_2AsCl$$

Auch die p-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure, Atoxyl) wird am besten durch **Schweflige Säure** bei Gegenwart einer kleinen Menge von **Jodwasserstoff als Katalysator** zu *Aminophenylarsenoxyd* reduziert, weniger gut durch **Phenylhydrazin** oder durch **Phosphortrichlorid**[2].

---

## Berichtigungen und Druckfehler in „Oxydation" u. „Reduktion".

S. 4. Der erste Absatz der Fußnote 2 muß fortfallen.
S. 8. 139 mm von unten lies „Aethyl" statt „Methyl".
S. 17. Erste Textzeile lies „Aethyl" statt „Methyl".
S. 23. Die zweite Fußnote muß das Vorzeichen [2]) statt [4]) erhalten.
S. 33. 123 mm von unten: Zweite Formelunterschrift muß lauten: „Menthon" statt „Menthol".
S. 35. 58 mm von unten lies „Bakterium xylinum Brown" statt „Bakt. xyl."
S. 39. 110 mm von unten lies „Gruppe XIV, 1" statt „XIV".
S. 57. 92 mm und 56 mm von unten lies beide Male „Tetrabromdimethylcumaron" statt „. . . cumazon".
S. 58. 100 mm von unten muß die zweite Formel heißen: $CH\langle{}^{CH:CH}_{CH\cdot CH_2}\rangle CO$.
S. 78. 120 mm von unten lies „Chinolen" statt „Chinolinen".
S. 79. Erste Textzeile lies „die" statt „oie".
S. 87. 30 mm von unten lies „Kohlensäure" statt „Kohlenäure".
S. 87. 90 mm von unten lies „Aethylpropylketon" statt „Methyl . . .".
S. 89. 160 mm von unten lies „Semikarbazon" statt „Semikarbazen".
S. 96. Erste Zeile lies „Gruppen" statt „Guppen".
S. 100. 110 mm von unten lies „und" statt „uno".
S. 102. Fußnote 4 muß lauten: B. 25, nicht 28.
S. 110. 90 mm von unten muß die zweite Formel lauten: $C_6H_4\langle{}^{O\,\diagdown C:NO-}_{\quad\;\; C:NO-}$ (Ring: $C_6H_4$, O, C:NO—, C:NO—, verbunden)
S. 111. 110 mm von unten lies „Diphenyldinitro" statt „Diphenylnitro".
S. 120. Fußnote 7 muß lauten „B. 41, 2838" statt „3838".
S. 122. 135 mm von unten lies „Phosphoverbindungen" statt „Phosphorverbindungen".
S. 152. In der Fußnote 8 muß die Jahreszahl lauten „1907" statt „1901".
S. 163. 183 mm von unten lies „Pyrrolidon" statt „Pyrrlidon".
S. 166. 70 mm von unten lies „Erhitzen" statt „Ezrhiten".
S. 168. 144 mm von unten lies „Natrium-" statt „Natrium".
S. 183. 135 mm von unten lies „das negative Phenyl" statt „das Phenyl".
S. 185. In Fußnote 2 lies „Paal" statt „Paul".
S. 234. 97 mm von unten lies: Nitrophenylhydrazon statt Phenylhydrazin.

---

[1]) Auger, C. v. 142, 1151 (1906).
[2]) Ehrlich und Bertheim, B. 43, 919 (1910).

*Stoermer.*

# Polymerisation und Depolymerisation.

**Zu 2. Bd. 269.**

### 1. Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe

*Durch den Einfluß kondensierender Mittel, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Fluobor, treten zwei oder mehrere Moleküle Alkylen zusammen unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen derselben Reihe.*

So entsteht aus Isobutylen Diisobutylen und Triisobutylen.

Die Reaktion, welche sich bei der Bildung von Diisobutylen aus Isobutylen durch Einwirkung von Chlorzink abspielt, läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben [1]):

$$C_4H_8HCl$$
$$C_4H_8HCl + C_4H_8 = C_8H_{16}HCl$$
$$C_8H_{16}HCl + C_4H_8 = C_8H_{16} + C_4H_8HCl \text{ usw.}$$

**Zu 2. Bd. 271.**

Übergang von Paraiso-butyraldehyd in *Parabrom-iso-butyraldehyd* [2]).

*A. Franke.*

# Aldehyd- und Keton-Gruppe.

**Zu 2. Bd. 445.**

### Beckmannsche Umlagerung.

Vgl. auch unter Ammogruppe 2. Bd. 1260. Ferner Schröter, B. 42, 2336 (1909); Stieglitz, B. 43, 784 (1910); Montague, B. 43, 2014 (101).

# Doppelte und dreifache Bindung.

**Zu 2. Bd. 621.**

### A. 3. Kohlenwasserstoffe aus Aminen.

Zu den Methoden der Gewinnung ungesättigter Verbindungen aus Aminen gehört auch die der erschöpfenden Methylierung, die, in zahlreichen Fällen angewandt, häufig zum Abbau stickstoffhaltiger, besonders heterozyklischer Verbindungen und so zur Aufklärung von deren Konstitution gedient hat. Das von A. W. Hofmann [3]) aufgefundene Verfahren, dessen Mechanismus Ladenburg [4]) richtig gedeutet hat, besteht im Wesentlichen darin, daß die betreffende Base durch Jodmethyl zunächst in das quaternäre Ammoniumjodid und dieses

---

[1]) Butlerow, A. 189, 65 (1877); Rossolimo, B. 27, Ref. 626 (1894); Kondakow, J. pr. [2] 54, 442 (1896).

[2]) Franke, M. f. Chem. 21, 205 (1900). Bei anderen Paraldehyden gelingt die glatte Überführung in Bromderivate nicht (A. 351, 221).

[3]) A. W. Hofmann, B. 14, 659 (1881). [4]) Ladenburg, B. 16, 2058 (1883).

durch Silberoxyd in das zugehörige Hydrat übergeführt wird, welch letzteres dann bei der trockenen Destillation zerfällt. Piperidin liefert so *Trimethylamin* und *Piperylen:*

$$
\begin{array}{ccccccccc}
\begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{CH_2} \\ CH_2 & CH_2 \\ | & | \\ CH_2 & CH_2 \\ \multicolumn{2}{c}{N(CH_3)_2OH} \end{array}
& \longrightarrow &
\begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{CH_2} \\ CH & CH_2 \\ \| & | \\ CH_2 & CH_2 \\ \multicolumn{2}{c}{N(CH_3)_2} \end{array}
& \longrightarrow &
\begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{CH_2} \\ CH & CH_2 \\ \| & | \\ CH_2 & CH_2 \\ \multicolumn{2}{c}{N(CH_3)_3OH} \end{array}
& \longrightarrow &
\begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{CH_2} \\ CH & CH \\ \| & \| \\ CH_2 & CH_2 \\ \multicolumn{2}{c}{N(CH_3)_3} \end{array}
& \longrightarrow &
\begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{CH_2} \\ CH & CH \\ \| & | \\ CH_2 & CH_3 \\ \multicolumn{2}{c}{\text{Piperylen}} \end{array}
\end{array}
$$

In derselben Weise wird Pyrrolidin zu *Pyrrolylen* $CH_2:CH\cdot CH:CH_2$ [1]) und $\beta$-Methylpyrrolidin zu *Isopren* $CH_2:C(CH_3)\cdot CH:CH_2$ [2]) abgebaut, indem die quaternären Jodide mit Kalihydrat destilliert werden. Auch zahlreiche andere künstliche und natürliche Basen sind der gleichen Reaktion unterworfen worden, so das Koniin, das den Kohlenwasserstoff *Konylen* liefert [3]), das Tropin, das zu *Zykloheptatriën (Tropiliden)* abgebaut werden kann [4]), das Ekgonin, das in *Zykloheptatriënkarbonsäure* übergeht [5]), das Pseudopelletierin u. v. a.

Neuerdings hat die Reaktion, die übrigens auch an Amidosäuren ausgeführt ist (vgl. „Doppelte Bindung" S. 624), technische Bedeutung gewonnen, insofern, als es gelungen ist, Diamine wie das Tetramethylendiamin und das $\beta$-Methyltetramethylendiamin zu den für die Kautschukgewinnung wichtigen Kohlenwasserstoffen *Divinyl* und *Isopren* abzubauen [6]).

## A. 4. Darstellung ungesättigter Säuren usw.

Bezüglich des Verhaltens der isomeren ungesättigten Säuren gegen kochende 62 %ige Schwefelsäure [7]) ist anzuführen, daß $\alpha$-$\beta$-ungesättigte Säuren nur dann unverändert bleiben, wenn sie eine gerade Kette enthalten. Alkyle am $\alpha$- oder $\beta$-Kohlenstoffatom veranlassen die Rückverschiebung der Doppelbindung nach $\beta$-$\gamma$ und somit die Bildung von Laktonen. So geht z. B. die $\beta$-Methyl-$\alpha$-$\beta$-pentensäure in $\beta$-Methylvalerolakton über [8]):

$$
CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot COOH \longrightarrow CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot COOH \longrightarrow
$$

$$
\begin{array}{l} CH_2\cdot \underset{|}{CH}\cdot CH(CH_3)\cdot \underset{|}{CH_2} \\ \quad\; O \;\text{———————}\; CO \end{array}
$$

$\alpha$-$\beta$-ungesättigte Säuren werden beim Erwärmen mit **Chinolin** oder **Pyridin** zum Teil in $\beta$-$\gamma$-ungesättigte Säuren umgelagert, deren Anwesenheit dann nach der Methode von Fittig nachweisbar ist [9]).

---

1) Ciamician und Magnaghi, B. 19, 569 (1886).
2) W. Euler, C. 1898, I 267.
3) A. W. Hofmann, B. 14, 710 (1881).
4) Ladenburg, A. 217, 133 (1883); Willstätter, B. 31, 1542 (1898).
5) Willstätter, B. 31, 2498 (1898).
6) Bayer & Co., D.R.P. 231806 (1911).
7) Fittig, A. 283, 51 (1894).
8) Fichter, Kiefer und Bernouilli, B. 42, 4710 (1909).
9) Rupe, Ronus und Lotz, B. 35, 4265 (1902); Rupe und Pfeiffer, B. 40, 2813 (1907).

## C. Erkennung, Bestimmnng und Eigenschaften olefinischer Verbindungen.

### 2a. Erkennung ungesättigter Verbindungen durch Formaldehyd-Schwefelsäure.

Nach den Untersuchungen von Nastjukow[1]) reagieren ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe mit Formalin und konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung amorpher, unschmelzbarer und unlöslicher Verbindungen, deren Entstehung zum Nachweis zyklischer Körper mit Doppelbindungen benutzt werden kann. Man verwendet Substanz, Schwefelsäure und Formalin im Verhältnis von $1:1:\frac{1}{2}$ Volumen; steigt die Ausbeute an unlöslichem Produkt bei Vorversuchen über 50 %, so wird besser das Verhältnis 1 : 2 : 1 Vol. angewandt.

Nicht reagieren gesättigte aliphatische und alizyklische Verbindungen sowie aliphatische Olefine, leicht dagegen alle ungesättigten zyklischen Körper, auch Benzolkohlenwasserstoffe, also z. B. Methylzyklohexen, Menthen, Limonen, Kamphen, Phellandren, Benzol, Toluol.

Die Reaktion, die besonders zur Unterscheidung des Naphta verschiedener Herkunft benutzt werden kann, läßt sich auch zur Trennung der gesättigten von den zyklischen ungesättigten Verbindungen benutzen.

### 13. Addition von Harnstoff und Semikarbazid.

S. 647 müssen die Formeln des obersten Absatzes jetzt lauten:

$$(CH_3)_2C(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)CH_2 \cdot \underset{\underset{N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}{\|}}{C} \cdot CH_3$$

$$(CH_3)_2 \cdot C:CH \cdot \underset{\underset{N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}{\|}}{C} \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$$

Die Addition von Semikarbazid erfolgt gerade mit der Hydrazinseite, nicht mit der „Harnstoffseite"[2]).

### 22. Anlagerung von Metallsalzen.

S. 657 müssen die Formeln des ersten Absatzes lauten:

$$CH_2OH \cdot \underline{CHHg \cdot COO} \quad \text{und} \quad CH_3 \cdot CHOH \cdot \underline{CHHg \cdot COO}$$

Die Anlagerung des Quecksilbers erfolgt bei ungesättigten Säuren am $\alpha$-Kohlenstoff, weil beim Behandeln der Verbindungen mit Schwefelwasserstoff die freien $\beta$-Oxysäuren entstehen. Zu den additionsfähigen Säuren gehört auch die Allozimtsäure, nicht die Zimtsäure. Das Verfahren hann zur Unterscheidung von maleïnoiden und fumaroiden Formen benutzt werden[3]).

---

[1]) C. 1904, II 1042. Vgl. auch Engler, B. 43, 396 (1910).

[2]) Rupe und Kessler, B. 42, 4503 (1909).

[3]) Biilmann, B. 43, 574 (1910).

Druckfehler.

S. 632. 57 mm von unten lies „anomale" statt „anormale".

*Stoermer.*

# Zyan-, Oxyzyan-, Isozyan-, Thiozyan- und Selenozyangruppe.

**Zu 2. Bd. 681 ff.**

### a) Kohlenstoffsubnitrid $C_4N_2$[1].

Darstellung: $C_4N_2$ Kohlenstoffsubnitrid, Butindinitril oder Dizyanacetylen $N \vdots C - C \vdots C - C \vdots N$ bez. Kohlenstoffzyanid $C_2(CN)_2$ entsteht aus Butindiamid durch Wasserentziehung.

$$\underset{\text{Butindiamid}}{CONH_2 - C \vdots C - CONH_2} \longrightarrow 2\,H_2O + \underset{\text{Dizyan-acetylen}}{N \vdots C - C \vdots C - C \vdots N}$$

Es kristallisiert in weißen Nadeln vom Schmp. 20,5°—21° und Sdp. 76° bei 753 mm. Im Grunde ähnelt es dem Zyan, dessen reizende Eigenschaften auch der Dampf besitzt, welcher sich leicht entzündet und eine purpurrote Flamme gibt. Dampfdichtebestimmungen bei 56°, 80°, 100°, 110°, 135° und 184° nach der Hofmannschen Methode bestätigten die Formel $C_4N_2$.

### b) HCN, Zyanwasserstoffsäure (Blausäure) und ihre Salze.

*Zu 7.* Zur technischen Darstellung von Zyaniden wird neuerdings empfohlen, dem mit Stickstoff zu behandelnden Gemisch von Alkali-Erdalkalioxyden bez. Karbonaten einen Zusatz von Fluoriden zu geben, wodurch die Zyanbildung infolge von Reaktionsbeschleunigung begünstigt wird[2].

*Zu 10.* Aus den in der Schlempe vorhandenen und bei dem Dessauer Zyanverfahren von Bueb[3]) nutzbar gemachten Basen Dimethylamin und Trimethylamin bei etwa 1000°[4]), sowie beim Überleiten von Ammoniak und Wasserstoff über Holzkohle bei 700—1000°.

$$NH(CH_3)_2 = HCN + CH_4 + H_2$$
$$N(CH_3)_3 = HCN + 2\,CH_4$$

*11.* Aus der bei der Oxydation von Thioharnstoff mit $H_2O_2$ gebildeten Amino-imino-methansulfosäure $NH:C(NH_2)\cdot SO_3H$ bei der Einwirkung von überschüssigem Kaliumpermanganat[5]).

### c) Blausäureester, Nitrile R(Ak, Ar) — CN.

ad 2. **Darstellung von Benzonitril**[6]**).** Man fügt zu einer heißen Lösung von 50 g NaOH in 400 ccm Wasser 150 g Benzoësäure, neutralisiert vorsichtig mit Ammoniak oder Sodalösung und gibt eine Lösung von 180 g Zinksulfat in 400 ccm Wasser in der Hitze zu. Das ausfallende Zinkbenzoat, welches längere Zeit bei 200° getrocknet sein muß, wird mit Bleirhodanid $Pb(SCN)_2$, das ebenfalls bei 120°—140° längere Zeit getrocknet sein muß, im Mörser gemischt. Das Gemisch von 120 g trocknem Zinkbenzoat und 160 g Bleirhodanid wird erhitzt bis eine Flüssigkeit übergeht. Aus dem Destillat erhält man Benzonitril durch Behandeln mit $NH_3$, Destillation mit Dampf und Aussalzen. Ausbeute bis 80 %. $C_6H_5CN$. Die Reaktion verläuft in der Hauptsache nach der Gleichung

$$Pb\begin{cases} CO_2C_6H_5 \\ SCN \end{cases} = PbS + CO_2 + C_6H_5CN.$$

---

[1]) Moureu und Bongrand, C. R. 150, 225 (1910); vgl. auch die Angaben der beiden Forscher über Zyanacetylen oder Propiolnitril $HC \vdots C - CN$ C·R 151, 946 (1910).

[2]) N. Caro, D.R.P. 212706. [3]) Ost, Z. angew. Ch. 19, 609 (1906).

[4]) Voerkelius, Ch. Ztg. 33, 1025 und 1078 (1909).

[5]) E. de Barry Barnett, J. chem. Soc. 97, 63 (1910).

[6]) E. Emmet Reid, Americ. chem. J. 43, 162—180 (1909); vgl. auch Tingle, J. Americ. chem. J. 35, 87 (1906).

Aus m-brombenzoësaurem Blei und Bleirhodanid entstand das Nitril in einer Ausbeute von 60%, ebenso aus der p-Verbindung, während die drei Amidobenzoësäuren kein Nitril lieferten. Wahrscheinlich ist die Methode auch noch bei mehreren aromatischen Säuren und auch in der Fettreihe anwendbar.

*17.* Aus Säure-imidchloriden durch Schütteln mit KCN-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Äther oder Ligroinlösung[1]):

$$\underset{\text{Benzanilid-imidchlorid}}{C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NC_6H_5}{\vdots}}{C} \cdot Cl} + KCN = \underset{\text{Phenyl-}\mu\text{-zyanazo-methinphenyl}}{C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NC_6H_5}{\cdot\cdot}}{C} \cdot CN} + KCl$$

**Zu 2. Bd. 689.**

### II. d) Zyansäure und Zyanate (Isozyansäure und Isozyanate).

Die Zersetzung von Zyanaten von Metallen, welche unlösliche Karbonate bilden, durch Wasser unterscheidet sich erheblich von derjenigen der Alkalisalze. Während letztere nach der Gleichung $4\,MCNO + 6\,H_2O = 2\,M_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + CO(NH_2)_2$ erhalten werden, wobei ein besonderer Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ in der Bildung der Beförderung der Harnstoffausbeute wirkt, reagieren die Zyanate des Baryums und Kalziums unter vollständiger Hydrolyse wie folgt:

$$M(CNO)_2 + 2\,H_2O = MCO_3 + CO(NH_2)_2$$ [2])

**Zu 2. Bd. 694.**

### IV. c) Quantitative Bestimmung von gebundenem Zyan, Ferrozyan und Ferrizyan.

4. Kolorimetrische Bestimmung kleiner Blausäuremengen nach E. Berl und M. Delpy[3]).

Kleine Mengen Blausäure (von 0,004 g bis 0,00004 g HCN in 1 ccm) können vorteilhaft durch kolorimetrische Vergleichung der Farbintensität von Pseudolösungen des aus HCN gebildeten Berlinerblaus bestimmt werden, was für die Analyse z. B. des Kirschlorbeerwassers von Bedeutung ist, wobei die im folgenden beschriebene Methode 0,000592 g HCN in 1 ccm ergab, während die Titration mit Silbernitrat 0,0006 g HCN in 1 ccm lieferte.

Die auf HCN zu untersuchende Lösung wird mit Kalilauge (1 : 1) alkalisch gemacht, wobei ein größerer Überschuß zu vermeiden ist. Zu der alkalischen Lösung wird dann oxydhaltige Ferrosulfatlösung (1 : 30) hinzugegeben (auf 1 Mol. HCN mindestens 2 Mol. $FeSO_4$) und das Gemisch mindestens zehn Minuten unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Je nach dem Gehalt in Blausäure wird dann 2—15 Minuten gekocht und nach vollkommenem Abkühlen in der Kälte mit 10%iger Salzsäure vorsichtig angesäuert. Nach einiger Zeit setzt sich dann der ursprünglich graugrüne später rein blaue Niederschlag von Berlinerblau zu Boden. Ist die Lösung selbst farblos, so bringt man nach ca. drei Stunden die Flüssigkeit inkl. des Niederschlages auf 100 ccm und schüttelt kräftig durch. Hierdurch entsteht eine für die Dauer der Untersuchung haltbare Suspension, deren Farbintensität mit einer auf gleiche Weise bereiteten Vergleichslösung aus 1 ccm KCN-Lösung, welche 0,01 g oder 0,001 g KCN enthält, verglichen wird. Die Vergleichslösung läßt sich mit dem suspendierten Niederschlag mehrere Wochen ohne Änderung der Farbintensität zu erleiden, aufbewahren.

Noch verdünntere Lösungen, welche die Berlinerblaureaktionen sehr schwach und undeutlich geben, lassen sich bestimmen, wenn man die schwach saure Lösung im

---

[1]) O. Mumm, B. 43, 886 (1910); Sachs, B. 34, 501 (1901).

[2]) Orme Masson und Irvine Masson, J. phys. Chem. 70, II Arrhenius, Festband 290—314, (1910).

[3]) E. Berl und M. Delpy, B. 43, 1430 (1910).

Schütteltrichter 8—10 mal mit wenig Äther ausschüttelt und die Blausäure aus der ätherischen Lösung mit wenig Kalilauge entfernt, worauf man die angereicherte Lösung wie oben behandelt. Man kann so Resultate noch bis zu einer Konzentration von 0,00004 g HCN im Kubikzentimeter erhalten, wobei der maximale Fehler höchstens 5 % beträgt.

**Zu 2. Bd. 698.**

### I. b) Rhodanide (CNS · Me).

3. Chlor, Brom und Jodzyan sowie Dizyan bilden mit Alkalisulfiden in wässriger Lösung Rhodanide:

$$CNJ + KSK = KSCN + KJ$$
$$CN \cdot CN + KSK = KSCN + KCN$$ [1]).

**Zu 2. Bd. 700.**

### III. a) Rhodanwasserstoffsäure und ihre Salze.

4. Kaliumrhodanid reagiert mit überschüssigem Alkalihypobromit unter starker Erwärmung und sofortiger Entfärbung unter Zyanatbildung [2]).

$$NaSCN + 4\,NaOBr + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + NaOCN + 4\,NaBr + H_2O.$$

*H. Großmann.*

# Hydroxylgruppe.

**Zu 2 Bd. 748 hinter b).**

### Karbomethoxyderivate der Phenolkarbonsäuren [3]).

(Vgl. S. 1275.)

M a n c h e  S y n t h e s e n, f ü r  w e l c h e  B e n z o y l c h l o r i d  v e r w e n d e t  w i r d, l a s s e n  s i c h  m i t  d e n  K a r b o m e t h o x y d e r i v a t e n  d e r  P h e n o l k a r b o n s ä u r e n  a u s f ü h r e n. Die Herstellung der letzteren bietet selbst schon ein wichtiges Beispiel der Veresterung des Phenolhydroxyls.

D i e  C h l o r i d e  d e r  P h e n o l k a r b o n s ä u r e n  s i n d  a u f  d e m  g e w ö h n l i c h e n  W e g e  n i c h t  l e i c h t  d a r s t e l l b a r, weil die Phosphorchloride nicht allein das Karboxyl, sondern auch die Phenolhydroxyle angreifen. *Man verwandelt deshalb die Phenole durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf ihre kalte alkalische Lösung zunächst in die Karbomethoxyderivate, die nun in normaler Weise bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid die entsprechenden Säurechloride liefern. Letztere lassen sich wie Benzoylchlorid für die Veresterung und andere Synthesen gebrauchen.*

So gelangt man von der p-Oxybenzoësäure auf folgendem Wege zu *p-Karbomethoxy-oxybenzoyl-p-oxybenzoësäure:*

$$\underset{\text{p-Oxybenzoësäure}}{HO \cdot C_6H_4 \cdot COOH} \xrightarrow[\text{Chlorkohlensäure-methylester}]{Cl\,.\,COOCH_3} \underset{\text{p-Karbomethoxy-oxybenzoësäure}}{CH_3OOC \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH}$$

$$\xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{p-Karbomethoxy-oxybenzoylchlorid}}{CH_3OOC \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl} \xrightarrow[\text{p-Oxybenzoësäure}]{HO\,.\,C_6H_4\,.\,COOH}$$

$$\underset{\text{p-Karbomethoxy-oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure}}{CH_3OOC \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COOH}$$

---

[1]) Gutmann, B. 42, 3623 (1909). [2]) Dehn, J. Americ. Chem. Soc. 31, 1220 (1910).
[3]) E. Fischer, B. 41, 2875 (1908); B. 42, 215 1015 (1909); A. 372, 32 (1910).

Die Karbomethoxyverbindungen gehen bei vorsichtigem Verseifen in die entsprechenden Oxyderivate über, und indem man an ihnen die Kuppelung weiterführt, gelangt man zum Aufbau langer Ketten; z. B. wurde auf diese Weise die *Tri-Oxybenzoyl-Oxy-benzoësäure* [1])

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

gewonnen.

**Darstellung von p-Karbomethoxy-oxybenzoësäure** [2]). Zu einer gut gekühlten Lösung von 5 g p-Oxybenzoësäure in 64 ccm n.-Natronlauge (2 Mol.) gibt man unter starkem Schütteln 3,8 g chlorkohlensaures Methyl (1,1 Mol.) in 2—3 Portionen. Der größte Teil des Chlorids verschwindet sofort; der Überschuß wird nur langsam verseift. Man säuert mit verdünnter Salzsäure an. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen in Aceton gelöst. Auf Zusatz von heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung kristallisiert die Verbindung in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die Karbomethoxylgruppe scheint nach dem angegebenen Verfahren von solchem Phenolhydroxylen, welche in Orthostellung zum Karboxyl stehen, nicht aufgenommen zu werden (z. B. nicht in der Salizylsäure); doch gelingt die Karbomethoxylierung auch an der orthoständigen Hydroxylgruppe unter Anwendung von tertiären Basen, z. B. Dimethylanilin, statt der Alkalien [3]).

**Darstellung von Karbomethoxy-oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure** [4]). Zu einer gut gekühlten Lösung von 3,65 g p-Oxybenzoësäure (1 Mol.) in 23,4 ccm n.-Natronlauge (1 Mol.) und etwas Wasser gibt man im Verlauf von etwa $^1/_2$ Stunde abwechselnd in je 5 Portionen eine Lösung von 5 g p-Karbomethoxy-oxybenzoylchlorid [5]) (1 Mol.) in 50 ccm Äther und 23,3 ccm n.-Natronlauge unter anhaltendem starken Schütteln. Es scheidet sich das Natriumsalz des Kuppelungsproduktes kristallinisch ab. Es wird abgesaugt, getrocknet, in ziemlich viel heißem Essigester suspendiert und tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis klare Lösung entstanden ist. Die von der wäßrigen Schicht getrennte Essigesterlösung scheidet beim Abkühlen die Kristalle des Reaktionsproduktes ab. Ausbeute, nach nochmaligem Kristallisieren aus Essigester 90 % der Theorie.

## Zu 2. Bd. 752 vor 3.

### h) Die Hydroxyl-kohlensäure-Reaktion [6]).

Wenn man analog, wie dies bei der Karbaminoreaktion (S. 1396) beschrieben wurde, Kohlendioxyd bei 0° in Gegenwart von Körpern mit alkoholischem Hydroxyl in Kalkmilch einleitet und filtriert, so scheidet das Filtrat beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen Kalziumkarbonat aus. Die Menge des abgeschiedenen Kalziumkarbonats ist für jeden Hydroxylkörper innerhalb gewisser Grenzen konstant.

Das Kalziumkarbonat entsteht als Spaltungsprodukt von intermediär gebildeten hydroxylkohlensauren Salzen; z. B. ist der Vorgang bei der Milchsäure:

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH \xrightarrow{+ Ca(OH)_2 + CO_2} \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot O \\ \quad\;\; \vdots \qquad\quad \vdots \\ \quad\;\; O - CO \cdot Ca \end{array}$$

---

[1]) Diese Bezeichnung und der Sammelname „Depside" (von δέψειν = gerben) für solche Verbindungen wurde von E. Fischer vorgeschlagen. „Die Nomenklatur läßt sich dann derjenigen der Polysaccharide und Polypeptide nachbilden, indem man nach der Zahl der Phenolkarbonsäuren, die im Molekül enthalten sind Di-, Tri-, Tetradepside usw. unterscheidet." [2]) E. Fischer, B. 41, 2877 (1908). [3]) E. Fischer, B. 42, 218 (1909).

[4]) E. Fischer, B. 42, 216 (1909). [5]) E. Fischer, B. 41, 2878 (1908).

[6]) Siegfried, Z. physiol. Chem. 52, 506 (1907); 54, 428 (1908); Siegfried und Howwjanz, Z. physiol. Chem. 59, 376 (1908); Zusammenfassung: Siegfried, Ergebnisse der Physiologie 9, 345 (1910).

Die Salze zu isolieren ist wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit schwer, gelingt aber in einzelnen Fällen, wenn man die kalte Lösung in auf mehrere Grade unter Null abgekühlten absoluten Alkohol tropfen läßt, absaugt und den Niederschlag im Vakuum über Schwefelsäure trocknet.

Der Grad der Reaktion läßt sich durch den Quotienten $\frac{CO_2}{S}$ ausdrücken, der das Verhältnis der molekularen Menge aufgenommenen Kohlendioxyd zu der molekularen Menge der Substanz (S) angibt.

Von den einwertigen Alkoholen reagieren Methylalkohol und Benzylalkohol zu etwa $^3/_5$; die anderen niedrigen Alkohole der Fettreihe zu etwa $^1/_5$ der molekularen Menge. Ungefähr die gleichen Werte wie diese Alkohole zeigen die aliphatischen Oxysäuren. Indifferent ist der tertiäre Butylalkohol und nahezu indifferent die Oxyisobuttersäure. Mehrwertige Alkohole reagieren mit mehreren Hydroxylgruppen; niedriger ist der Quotient der entsprechenden Pentosen und Hexosen; die Bihexosen erreichen ungefähr den doppelten Wert der Hexosen.

**Zu 2. Bd. 792, C. I. a).**

Durch Erhitzen von Akrylsäure mit Kalilauge auf 100° entsteht, wie bereits Seite 634 richtig angegeben wurde, Hydrakrylsäure, nicht aber α-Milchsäure.

*Gyr.*

# Diazo-, Azogruppe usw.

**Zu 2. Bd. 847ff.**

Auf S. 847 gehört Punkt 5 der Darstellung von Iso(-)Diazotaten zu den Darstellungsmethoden von norm-Diazotaten.

Denn wie Hantzsch, B. 38, 2056 (1905) bewiesen und wie es Bamberger, B. 42, 3582 (1909) bestätigt hat, bilden sich bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Nitrosobenzol in alkalischer Lösung normale Diazotate.

**Zu S. 854,** Reaktionen des Diazomethans.

Diazomethan bewirkt im allgemeinen Verdrängung der Acetylgruppe durch den Methylrest, so daß bei Einwirkung von Diazomethan auf Acetoxyverbindungen häufig die entsprechenden Methyläther entstehen[1]):

$$C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO \cdot OH) \longrightarrow C_6H_4(O \cdot CH_3)(CO \cdot OH)$$

m-Acetoxy-benzoësäure → m-Methoxy-benzoësäure

Da sich am Stickstoff befindliche Acetylgruppen als resistent gegen

[1]) J. Herzig und J. Tichatschek, B. 39, 268, 1557 (1906).

Diazomethan erweisen, hat man es hier mit einer **Methode zur Unterscheidung von Stickstoff- und Sauerstoffacetylverbindungen** zu tun.

Eine Einschränkung erfährt diese Verdrängungsreaktion insofern, als in Orthostellung befindliche Acetylgruppen nicht substituiert werden.

*O. Gerngroß.*

# Aminosäuren.

**Zu 2. Bd. 924.**

### 2. Die Karbaminoreaktion [1]).

Die Einwirkung von Kohlensäure auf die stark alkalisch reagierenden Natrium- oder Bariumsalze der Aminosäuren führt zu Salzen von Karbaminosäuren[2]):

$$\begin{matrix} R\cdot NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + CO_2 \longrightarrow \begin{matrix} R\cdot N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown COOH \end{matrix} \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Die Kalksalze beispielsweise haben folgende Konstitution:

$$\begin{matrix} R\cdot NH\cdot COO \\ | \qquad\qquad | \\ COO \text{———} Ca \end{matrix}$$

**Darstellung der Kalksalze von Karbaminosäuren.** Die wäßrige Lösung der Aminosäure wird unter Kühlung mit Eiswasser mit Kohlensäure gesättigt; darauf wird Kalkmilch zugegeben, die sich zunächst auflöst, wieder Kohlensäure eingeleitet und dies einige Male wiederholt. Zuletzt wird noch Kalkmilch und kristallisiertes Kalziumkarbonat zugefügt, geschüttelt und filtriert. Das völlig klare Filtrat wird mit gekühltem Alkohol bis zur starken Trübung versetzt. Es scheidet sich das Kalksalz in äußerst klein-kristallinischen Körnchen aus, oft sehr voluminös. Die ausgeschiedenen Kalksalze werden abgenutscht, zunächst mit Alkohol, der der Konzentration der Mutterlauge entsprechend verdünnt ist, dann mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen. In der Regel sind die so erhaltenen Kalksalze direkt rein. Sie sind in Wasser leicht und völlig klar löslich; beim Erwärmen trübt sich die Lösung und scheidet reichlich Kalziumkarbonat ab. Die über Schwefelsäure getrockneten Kalksalze werden bei 100° noch nicht zersetzt.

Nicht nur amphotere Aminosäuren, sondern auch Polypeptide, Peptone und Eiweißsubstanzen nehmen in der gleichen Weise Kohlensäure auf[3]). Jede im Molekül vorhandene Gruppierung $\begin{matrix} \cdot C\cdot NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ ist imstande, ein Molekül $CO_2$ zu binden. Drückt man die aufgenommene Menge Kohlensäure und den (nach Kjeldahl bestimmten) Gesamtstickstoff in Mol. aus, so gibt der Ausdruck $\frac{CO_2}{N} = \frac{1}{x}$ an, der wievielte Teil des Gesamtstickstoffs in der oben erwähnten Bindung vorhanden ist.

Liegt eine bekannte reine Aminosäure in Lösung vor, so kann man sie

---

[1]) Vgl. die Hydroxyl-Kohlensäure-Reaktion von Siegfried auf S. 1394.

[2]) M. Siegfried, H. 44, 85 (1905).

[3]) M. Siegfried, H. 46, 402 (1905); Siegfried und Neumann, H. 54, 423 (1907); Siegfried und H. Liebermann, H. 54, 437 (1907).

in das Kalksalz der Karbaminosäure überführen, dieses durch Kochen zersetzen und aus der Menge des erhaltenen Kalziumkarbonats die Menge Aminosäure berechnen.

**Zu S. 925 Nr. 1.** Überführung der Polypeptidester in Diketopiperazine durch Einleitung von trocknem Ammoniak in ihre alkoholische Lösung:

E. Fischer und E. Abderhalden, B. 39, 756 (1906).

*Blumberg.*

---

# Chinongruppe.

**Zu 2. Bd. 927 ff.**

Zu S. 929. Nach neueren Arbeiten hat man bei der Oxydation des Anilins mit Bichromat und Schwefelsäure zu Chinon nicht die von Bamberger angenommenen Zwischenstufen Phenylhydroxylamin—p-Aminophenol[1]), vielmehr Anilinschwarz anzunehmen, da Phenylhydroxylamin mit Bichromat-Schwefelsäure auch nach 24 stündiger Behandlung mit 25 %iger Schwefelsäure nicht mehr als 4,2 % Chinon, in der Hauptsache vielmehr Nitrosobenzol liefert. (Die Geschwindigkeit der Umlagerung von Phenylhydroxylamin in p-Aminophenol ist in der Kälte sehr gering.)[2])

Anilinschwarz kann mit Bichromat-Schwefelsäure nur zu etwa sieben Achteln in Chinon verwandelt werden[3]). Dasselbe Oxydationsmittel vermag also auch aus dem Anilin entgegen der bisherigen Ansicht nur 88—89 % der Theorie an Chinon zu erzeugen. Oxydiert man aber das Anilin mit Bichromat-Schwefelsäure nicht weiter als bis zum Anilinschwarz und wendet dann ein Oxydationsmittel an, welches Anilinschwarz annähernd quantitativ oxydiert — Bleisuperoxyd und Schwefelsäure — so erhält man 95 % der theoretischen Menge Chinon[4]).

Der S. 929 für die Oxydation von o-Toluidin zu Toluchinon angeführte — von Schniter angegebene — Wert von 86 % Ausbeute ist auf 83,3 % zu ermäßigen[5]).

**Zu S. 928.** Willstätter und Müller[6]) haben neuerdings vom o-Benzochinon zwei verschiedene Formen, eine farblose und eine rote Modifikation, aufgefunden, denen sie folgende Formeln zuerteilen:

Farblose (ketoïde) Form. Rote (chinoïde) Form.

[1]) Vgl. S. 929 dieses Bandes.

[2]) Willstätter und Dorogi, B. 42, 2147 (1909).

[3]) Willstätter und Dorogi, B. 42, 2154 (1909).

[4]) Willstätter und Dorogi, B. 42, 2155 (1909). — Über die Konstitution von Anilinschwarz vergleiche man Willstätter und Moore, B. 40, 2665 (1907); Willstätter und Dorogi, B. 42, 2147, 4118 (1909), sowie auch Willstätter und Kubli, B. 42, 4135 (1909); ferner W. Nover, B. 40, 288 (1907); H. Th. Bucherer, B. 40, 3412 (1907), 42, 2931 (1909).

[5]) Willstätter und Dorogi, B. 42, 2154 Fußnote 6 (1909).

[6]) Willstätter und Müller, B. 41, 2580 (1908).

**Zu S. 958.** Das S. 958 angegebene Verfahren zur Darstellung von Isonaphtazarin aus Oxynaphtachinon durch Nitrieren und Reduzieren usw. führt nicht zum Ziel (Privatmitteilung von F. Kehrmann).

**Zu S. 1001.** Bezüglich der Darstellung von Chinoniminen, Chinon-dichloriminen, Chinonazinen und Zweikernchinonen, so des amphi- und Dichlor-amphi-naphtochinons usw. vergleiche man die zahlreichen Arbeiten von Willstätter und seinen Schülern[1]).

**Zu S. 1007.**

## Quantitative Bestimmung der Chinone.

**1.** Nietzki[2]) bestimmt Chinon mittels schwefliger Säure in folgender Weise:

0,1 bis 0,5 g Chinon werden bis zur völligen Reduktion mit einer mehr als hinreichenden Menge einer Schwefligsäurelösung behandelt, deren Gehalt vorher durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung festgestellt worden ist. Zur Verhinderung eines Verlustes an Schwefeldioxyd wird die Operation in einem mit Kohlendioxyd gefüllten, gut verstopften Kolben vorgenommen. Man titriert alsdann unter Zusatz von Stärke mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung bis zur stehenbleibenden Blaufärbung und erfährt so die Menge der verbrauchten schwefligen Säure. Die Gegenwart von Hydrochinon beeinflußt die Schärfe der Bestimmung nicht im geringsten, denn dieses wirkt höchstens bei längerem Stehen auf die Jodstärke ein, während schweflige Säure dieselbe augenblicklich entfärbt. Bei Ausführung der Analyse sind die von Bunsen für die Titration der schwefligen Säure ermittelten Verdünnungsverhältnisse einzuhalten.

Die Fehler dieser Methode halten sich im allgemeinen unterhalb 1 %.

Manche Chinone lassen sich nur schwer durch schweflige Säure reduzieren, so das Xylochinon, das am besten durch Erhitzen mit wäßriger schwefliger Säure in einer Sodawasserflasche auf dem Wasserbade in das entsprechende Hydrochinon verwandelt wird[3]).

**2.** Eine von H. Wieland[4]) ausgearbeitete Methode der Chinonbestimmung beruht auf der Tatsache, daß Jod bei Anwesenheit von Natriumbikarbonat Hydrochinon quantitativ zu Chinon oxydiert, dieses aber durch Jodwasserstoff wieder rückwärts in Hydrochinon verwandelt wird.

**Ausführung:** Die Analyse wird so ausgeführt, daß man das in Lösung befindliche Chinon mit wenig Zinkstaub reduziert, die farblose Lösung filtriert, einen kleinen Überschuß an Bikarbonat zusetzt und dann unter Anwendung von Stärke als Indikator mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung zurücktitriert. Hat man die Anzahl der bis zur Blaufärbung verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung und daraus den Gehalt der Flüssigkeit an Chinon ermittelt, so kann man unmittelbar eine Kontrolle der Bestimmung ausführen, indem man die Titrationsflüssigkeit ansäuert. Der freiwerdende Jodwasserstoff wird von dem Chinon fast momentan wieder zu Jod oxydiert, das nun mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung titriert wird.

Genaue Werte erhält man nach dieser Methode nur mit reinen Chinonlösungen. Die Methode verliert etwas an Schärfe, wenn dem Chinon andere Substanzen beigemischt sind, die neben dem Hydrochinon durch Jod oxydiert werden.

**3.** Nach Willstätter und Majima[5]) verläuft die Reduktion von

---

[1]) Willstätter und Meyer, Kalb, Pfannenstiel, Benz, Goldmann, Parnas, Veraguth, Moore, Piccard, Müller, Dorogi, Kubli, Majima, B. 37, 1494, 3761, 4605, 4744 (1904); 38, 1232, 2244, 2348 (1905); 39, 3474, 3482, 3765 (1906); 40, 1406, 1432, 2665, 3971 (1907); 41, 1458, 2580, 3245 (1908); 42, 1902, 2147, 4118, 4135 (1909); 43, 1171 (1910).

[2]) Nietzki, A. 218, 128, 129 (1882). [3]) Nietzki. A. 215, 169 (1882).

[4]) H. Wieland, B. 43, 715, 716 (1910).

[5]) Willstätter und Majima, B. 43, 1172 (1910).

Chinon zu Hydrochinon mit Jodwasserstoff in saurer Lösung nicht ganz quantitativ, sondern führt zu einem Gleichgewicht. Die Bestimmung wird nur dann quantitativ, wenn man durch eine geeignete Störung des Gleichgewichts die Umsetzung vervollständigt.

**Titration ätherischer Chinonlösungen mit Jodwasserstoff und Thiosulfat** [1]. Die ca. 0,2—0,4-volumprozentige Lösung von Chinon in reinem Äther wird im gut geschliffenen Scheidetrichter mit 2 ccm 30 %iger Jodkalilösung und 1 ccm 30 %iger Schwefelsäure für je 0,2 g Chinon versetzt. Man schüttelt damit etwa zwei Minuten lang, bis die wäßrige Schicht sich während einiger Sekunden nicht mehr trübt. Nun fügt man 50—60 ccm Wasser ohne Durchschütteln hinzu (beim Durchschütteln würde der ätherischen Schicht Jodwasserstoff entzogen und die Reduktion des Chinons bei der Wegnahme von Jod mittels Thiosulfat sich nicht vervollständigen, infolgedessen etwas zu wenig Chinon gefunden werden) und versetzt sofort mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat in Portionen von je ca. 10 ccm, wobei nach jedem Zusatz kurz umgeschüttelt wird. Ist die Farbe der Ätherschicht hellrotbraun geworden, so erfolgt der Zusatz in kleineren Portionen, z. B. von 2 ccm. Wird der Äther farblos, so kommt man nicht in Gefahr, zu großen Überschuß von Thiosulfat anzuwenden. Ist aber der Äther durch Beimengungen gefärbt, so muß man am Ende Thiosulfat vorsichtig zufügen, bis keine Aufhellung mehr wahrzunehmen ist. Bewirkt ein Zusatz von 0,5 ccm keine deutliche Aufhellung, so ist das Thiosulfat schon im Überschuß. In zweifelhaften Fällen läßt man einige Tropfen der wäßrigen Schicht ab und prüft mit Jod. Auf diese Weise vermeidet man, mehr als 2 ccm Überschuß von Thiosulfat zu bekommen. Die wäßrige Schicht wird abgelassen; sie nachzuwaschen, ist unnötig. Endlich wird das Thiosulfat unter Anwendung von Stärke zurücktitriert.

**4.** Bestimmung der Chinone mit überschüssigem Jodwasserstoff in Kohlendioxydatmosphäre [2]. Bei einigen Chinonen, so bei Xylo- und Thymochinon verläuft die Reduktion mit Jodwasserstoff wesentlich langsamer als beim Benzochinon und erfordert längeres Schütteln, ohne doch vollständig zu werden. Es gelingt indessen, auch die homologen Chinone in Äther zu bestimmen, wenn man den Überschuß des Jodwasserstoffs vergrößert. Man nimmt dann statt 2 ccm 6 ccm 30 %iger Jodkalilösung und 3 ccm 30 %ige Schwefelsäure und arbeitet zur Verhütung der sonst beträchtlichen Oxydation der ätherischen Jodwasserstoffsäure mit kohlendioxydgesättigtem Äther und in Kohlendioxydatmosphäre. Auch bei Benzochinon bietet diese Arbeitsweise Vorteile.

[1]) Willstätter und Majima, B. 43, 1172 (1910).
[2]) Willstätter und Majima, B. 43, 1175 (1910).

*J. Houben.*

# Sulfonsäure-Gruppe.

**Zu 2. Bd. 1046 ff.**

Die beim Umbruch teilweise vertauschten Zitate lauten richtig:

Zeile 11: ... Alkylhalogenen [1]) nicht [4]),
„ 29: ... sulfonate über [4]) nicht [5]),
„ 33: ... Sulfosäuren [5]) nicht [6]),
Zeile 39: ... Isobutylensulfosäure $C_4H_6(SO_3H)_2$ [6]) nicht [7]).

[1]) D. Schenk, Apothekerztg. 74, 725 (1909). [2]) Strecker, A. 148, 90 (1870).
[3]) Mayer, B. 23, 909 (1890). [4]) Rosenheim u. Sarow, B. 38, [2], 1302 (1905).
[5]) Baumstark, A. 140, 81 (1866). [6]) Bistrzycki u. Mauron, B. 40, 4370 (1907).
Zitat [7]) W. Muthmann ist zu streichen.

S. 1050 Anm. [2]) lautet richtig: Frdl. VII, 194 (1905).

S. 1051 Anm. [2]) lautet richtig: Merz, Z. 1068, 33; Fittig-Ramsay, A. 168. 246 (1874).

# Halogengruppe.

## Zu 2. Bd. 1062 *(Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen):*

4. Wie Willgerodt entdeckte, haben Jod-benzol und andere im Kern jodierte Verbindungen das Vermögen, zwei Atome Chlor zu addieren und dadurch **Jodid-chloride**[1]) vom Typus $C_6H_5 \cdot JCl_2$ zu bilden; das Jod geht hierbei aus dem ein- in den dreiwertigen Zustand über.

**Darstellung von Phenyl-jodidchlorid**[2]). Man löst 5 g Jodbenzol in 10—20 g Chloroform und leitet in die Lösung Chlor ein. Schon nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Nadelbrei. Man entfernt die Mutterlauge durch ein Filter und trocknet das Jodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier.

Ebenso kann p- und o-Jod-toluol in die entsprechenden *Tolyl-jodidchloride* übergeführt werden[3]). Suspendiert man 1 g o-Jod-benzoësäure in 20 ccm Chloroform und leitet eine halbe Stunde einen lebhaften Strom trockenes Chlor ein, so scheidet sich das *Jodidchlorid der Jodbenzoësäure* als gelber Körper ab[4]). Auf die gleiche Weise läßt sich o-Jodbenzoësäureester in sein Jodidchlorid verwandeln[5]).

Auch einfach[6]) und mehrfach[7]) chlorierte Jod-benzole vermögen Jodid-chloride zu bilden:

**Darstellung von 2,4-Dichlor-benzol-1-jodidchlorid**[8]):

$$C_6H_3Cl_2 \cdot J \longrightarrow C_6H_3Cl_2 \cdot JCl_2$$

Man löst das Dichlor-jod-benzol in der doppelten Gewichtsmenge Ligroïn auf und leitet in die abgekühlte Lösung Chlor ein. Es fallen hierbei etwa 95 % der berechneten Menge Jodidchlorid aus.

Auch Trichlor-jod-benzole vermögen Jodidchloride zu bilden[9]). Jedoch tritt merkwürdigerweise bei der Behandlung von symm. Trichlor-jod-benzol mit Chlor nur in Chloroformlösung, nicht in Ligroïnlösung Reaktion ein[9]).

Wesentlich anders als die Trichlor-jod-benzole verhalten sich das as-Tetrachlor-jod-benzol und das Pentachlor-jod-benzol. Diese Substanzen bilden keine Jodidchloride mehr; das Jod ist in ihnen durch die Anreicherung von Chloratomen so gelockert, daß es aus den Verbindungen austritt, sobald genügende Mengen Chlor in deren Lösungen eingeleitet werden[10]).

Ebenso werden aliphatische Jodide im allgemeinen von Chlor leicht zersetzt, ohne daß Jodidchloride entstehen. Jedoch gelang es J. Thiele und Peter[11]) durch Arbeiten bei der Temperatur der flüssigen Luft oder eines Gemisches von festem Kohlendioxyd und Äther aliphatische Jodidchloride darzustellen. Diese zersetzen sich alle schon weit unter 0°.

**Darstellung von Methyl-jodidchlorid**[12]): $CH_3 \cdot J \rightarrow CH_3 \cdot JCl_2$. Man vermischt 0,75 g Chlor in 10 ccm Tetrachlor-kohlenstoff mit 10 ccm Petroläther, kühlt in Kohlensäure-

[1]) Bezeichnung nach C. Willgerodt, J. pr. [2], 33, 154 (1886).
[2]) Willgerodt, l. c. [3]) Willgerodt, B. 26, 358 (1893).
[4]) Askenasy u. Victor Meyer, B. 26, 1358 (1893); D.R.P. 71346; Frdl. 3, 878.
[5]) Askenasy und V. Meyer, l. c. 1361.
[6]) Willgerodt, B. 26, 1532 u. 1947 (1893).
[7]) Willgerodt, J. pr. [2] 71, 540 (1905); Willgerodt u. Böllert, B. 43, 2642 (1910).
[8]) Willgerodt und Böllert, l. c.
[9]) Willgerodt und Wilcke, B. 43, 2746 (1910).
[10]) Willgerodt und Wilcke, l. c, S. 2756.
[11]) J. Thiele und Peter, B. 38, 2842 (1905).
[12]) Thiele und Peter, l. c. S. 2845.

äther ab und versetzt mit 1,5 g Jodmethyl in 10 ccm ebenfalls gekühltem Petroläther. Das Methyl-jodidchlorid fällt hierbei als schwerer, schwach gelblicher Niederschlag massenhaft aus. In geeignetem Apparat läßt es sich unter Kohlensäure-Äther-Kühlung absaugen und mit gekühltem Petroläther auswaschen. Auf einem gekühlten Tonteller möglichst getrocknet, zersetzt es sich in der Schmelzpunktskapillare etwa bei — 28°. In Wasser gebracht, zerfällt es sofort in gasförmig entweichendes Chlormethyl und Chlorjod, welches sich mit dem Wasser umsetzt.

5. In manchen Fällen kann auch verflüssigtes Chlor mit Vorteil als Chlorierungsmittel bei gewöhnlichem Druck dienen. Flüssiges Chlor läßt sich wie flüssiges Brom auf organische Substanzen zur Anwendung bringen, nur ist die Handhabung mit jenem natürlich viel unbequemer als mit diesem.

Bei der Einwirkung von flüssigem Chlor auf Trimethyl-äthylen $(CH_3)_2C:CH(CH_3)$ bilden sich neben einer unbedeutenden Menge der Verbindungen $C_5H_9Cl$ und $C_5H_{11}Cl$ hauptsächlich die Körper $C_5H_{10}Cl_2$ und $C_5H_8Cl_4$.

**Zu S. 1064** *(Chlorierung mit Chlor in statu nascendi):*

Bei Chlorierungen von Substanzen mit leicht angreifbaren Gruppen schützt man die empfindliche Stelle im Molekül durch Einführung von Substituenten. Um z. B. zum *Dichlor-anilin* zu gelangen, chloriert man nicht die freie Base, sondern Acetanilid und spaltet nach der Chlorierung dieses Körpers die Acetylgruppe wieder ab.

**Darstellung von 2,4-Dichlor-anilin**[2]**:**

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$

Acetanilid — 2,4-Dichlor-anilin

Man läßt zu einer Lösung von 100 g Acetanilid in 5000 g konzentrierter Salzsäure unter Umrühren mit einer Turbine eine Lösung von 70 g Kaliumchlorat in 1200 g Wasser allmählich zutröpfeln, filtriert den alsbald ausfallenden weißen Niederschlag nach mehrstündigem Stehenlassen ab und kristallisiert ihn aus Alkohol um. Durch Verseifen mit kochender Salzsäure entsteht salzsaures Dichlor-anilin, das gelöst bleibt, und in geringer Menge freies Trichlor-anilin, das sich abscheidet und durch ein Asbestfilter abfiltriert wird. Aus dem salzsauren Filtrat erhält man durch Übersättigen mit Ammoniak das 2,4-Nitro-anilin als weiße Fällung.

**Zu S. 1069** *(Chlorierung mit Chlor bei Gegenwart von Schwefel):*

Zur Darstellung von *Monochlor-essigsäure* (vgl. auch S. 1073) genügt 1 Teil Schwefel auf 100 Teile Eisessig, um eine praktisch theoretische Ausbeute zu erhalten. Ein Zusatz von wenig Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid beschleunigt die Reaktion wesentlich[3].

**Zu S. 1071** *(Chlorierung mit unterchloriger Säure):*

Läßt man Chlorwasser auf maleïn- oder fumarsaures Natrium (I) einwirken, so erhält man merkwürdigerweise mit beiden Säuren ein und dieselbe *Monochlor-äpfelsäure* (II):

$$\text{I. } COOH \cdot CH:CH \cdot COOH \longrightarrow \text{II. } COOH \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COOH$$

**Darstellung von Monochlor-äpfelsäure**[4]**:** Man vermischt 4 l Chlorwasser, dargestellt durch Einleiten von gewaschenem Chlor in Wasser, welche 24,6 g Chlor enthalten,

[1]) Kondakow, B. 24, 931 (1891).

[2]) Willgerodt u. Böllert, B. 43, 2641 (1910). — Vgl. auch Beilstein u. Kurbatow, A. 182, 95 (1876); Witt, B. 7, 1602 (1874); Witt, B. 8, 143 (1875).

[3]) Horsley u. The United Alkali Company, Engl. Pat. 6031; Ch. Z. 35, Rep. 39 (1911).

[4]) Lossen, A. 348, 273 (1906).

mit einer aus 40,1 g Fumarsäure bereiteten und auf 500 ccm verdünnten Lösung von neutralem fumarsauren Natrium und läßt einige Stunden stehen, bis freies Chlor oder Hypochlorit nicht mehr nachzuweisen ist. Die gebildete Chlor-äpfelsäure isoliert man am besten über ihr Baryumsalz: man neutralisiert die Lösung mit der berechneten Menge Natronlauge, säuert schwach mit Essigsäure an und versetzt mit Chlorbaryum. Um aus dem pulverförmig ausfallenden Baryumsalz die freie Säure zu erhalten, kann man es durch Schütteln mit Äther, der mit Salzsäure gesättigt ist, zerlegen.

**Zu S. 1073** *(Chlorierung mit Sulfurylchlorid):*

Bei der Kernchlorierung von Piperonal mittels Sulfurylchlorids erhält man nicht in der Hitze[1]), sondern nur in der Kälte gute Resultate.

**Darstellung von Monochlor-piperonal**[2]): Man läßt 5 g Piperonal und 9 g Sulfurylchlorid, ohne zu erwärmen, zwei Tage stehen. Das Gemisch erstarrt zu einer harten Kristallmasse von Monochlor-piperonal, das aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° kristallisiert. Ausbeute: 80—100% des Ausgangsmaterials.

In manchen Fällen ist Sulfurylchlorid auch ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, wenn es darauf ankommt, Chlor an Doppelbindungen anzulagern. Zum Zustandekommen der Reaktion scheint die Gegenwart geringer Mengen Essigsäure oder Essigsäure-anhydrid notwendig zu sein.

**Darstellung von Tetraphenyl-äthylendichlorid**[3]):

$$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CCl\cdot CCl(C_6H_5)_2$$

Man löst 3 g Tetraphenyl-äthylen in siedendem Sulfurylchlorid. Es beginnt eine Gasentwicklung, und beim Abkühlen scheiden sich 4,6 g einer schön kristallisierten Verbindung aus, die ein Additionsprodukt des Tetraphenyl-äthylendichlorids mit Sulfurylchlorid darstellt: $(C_6H_5)_2CCl\cdot CCl(C_6H_5)_2, SO_2Cl_2$. Diese Verbindung gibt leicht Sulfurylchlorid ab; nimmt man sie z. B. in Aceton auf, so kristallisiert Tetraphenyl-äthylendichlorid aus.

**Zu S. 1087** *(Direkte Einwirkung von Brom auf gelöste Substanzen):*

*Dibrom-isatin* erhält man durch Bromierung von Isatin oder Monobromisatin bequemer, reiner und billiger in Schwefelsäurelösung als in Eisessiglösung. Da sich der entstehende Bromwasserstoff unter dem Einfluß der Schwefelsäure in aktives Brom verwandelt, kommt man mit weniger als der berechneten Menge Brom aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ[4]).

**Zu S. 1093** *(Bromierung mit dampfförmigem Brom):*

Die Methode, mit verdünntem Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise zu bromieren, daß Kohlendioxyd durch flüssiges Brom hindurch und dann zu der organischen Substanz geleitet wird, wandte zuerst Kondakow an, der so Amylen bromierte[5]).

**Zu S. 1111** *(Jodierung mit Jod und Quecksilberoxyd):*

Auch Acenaphten wird durch Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd leicht in das bei 65,5° schmelzende *Monojod-acenaphten* übergeführt[6]):

$$C_{12}H_{10} \longrightarrow C_{12}H_9J$$

**Zu S. 1115** *(Jodierung mit Jodwasserstoffsäure):*

Die Arbeitsweise bei dem Ersatz einer Aminogruppe durch Jod erhellt aus dem folgenden Beispiel.

---

[1]) Schimmel & Co., D.R.P. 165727; Frdl. 8, 1277.
[2]) Weiße, B. 43, 2605 (1910).
[3]) Norris, Thomas und Brown, B. 43, 2949 (1910).
[4]) Kalle & Co., Franz. Pat 414820; Ch. Z. 34, Rep. 503 (1910).
[5]) Kondakow, B. 24, 932 (1891).
[6]) Crompton und Harrison, Ch. Z. 34, 1194 (1910).

**Darstellung von 2,4-Dichlor-1-jodbenzol (II) aus 2,4-Dichlor-anilin (I)[1]:**

I. (Benzolring mit $NH_2$, Cl, Cl) ⟶ II. (Benzolring mit J, Cl, Cl)

Man verreibt 50 g der Base mit einem Gemisch von 50 g konzentrierter Salzsäure und 50 g Wasser, versetzt unter Eiskühlung und ständigem Umrühren langsam mit der berechneten Menge Natriumnitrit, filtriert nach einiger Zeit ab und fügt zu dem Filtrat eine Lösung von 53 g Jodkalium in 150 g Wasser. Nach Vollendung der Reaktion übersättigt man mit Natronlauge und destilliert das sich abscheidende dunkle Öl mit Wasserdampf über. Reinigung durch Lösen in Äther und Destillation über Ätzkali. Ausbeute: ca. 70 %.

Zu S. 1123 *(Quantitative Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen):*

**6.** Über den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung von Fluor in Weinen haben Kickton und Behnke[2]) berichtet.

Zu S. 1125 *(Eliminierung von Halogen aus organischen Verbindungen):*

**ad 3.** Entzieht man einer Substanz mit der Atomgruppierung —CHOH —CHHalg— („Chlor-" und „Bromhydrine") ihren Halogengehalt in der Weise, daß man (durch Behandlung mit Alkalilauge) Halogenwasserstoff abspaltet, so gelangt man zu Verbindungen, die ein Brückensauerstoffatom zwischen zwei benachbarten und unter sich verbundenen Kohlenstoffatomen enthalten[3]):

$$—CHOH—CHCl— \longrightarrow —CH—CH— + HCl$$
(die beiden CH über O verbrückt)

Die so erhaltenen Verbindungen sind die Derivate des Äthylenoxyds: $CH_2 \cdot CH_2$ (über O verbrückt).

**Darstellung von Fumaryl-glyzidsäure[4]) aus Chlor-äpfelsäure[5]):**

$$COOH \cdot CHCl \cdot CHOH \cdot COOH \longrightarrow COOH \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$$
(die beiden CH über O verbrückt)

Man überläßt eine Lösung von 3,37 g Chlor-äpfelsäure in 60 ccm n-Kalilauge (also 1 Mol. Säure auf 3 Mol. KOH) bei Zimmertemperatur sich selbst. Wenn nach ca. 1½ Stunden alles Chlor als Chlormetall ausgetreten ist und die Lösung neutral reagiert, säuert man mit Salzsäure an und schüttelt mit viel Äther aus. Den nach Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstand nimmt man nochmals in Äther auf; Petroläther-Zusatz zu dieser Lösung scheidet die Säure kristallinisch aus.

Zu S. 1127 *(Ersatz von Halogen durch die Hydroxylgruppe):*

Sucht man in den oben (S. 1400) erwähnten Jodidchloriden ($C_6H_5 \cdot JCl_2$) das Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen, so gelangt man zu den *Jodoso-* (I) und den *Jodoverbindungen* (II)[6]):

$$—JCl_2 \longrightarrow [—J(OH)_2] \longrightarrow \underset{I}{—JO} \longrightarrow \underset{II}{—JO_2}$$

**Darstellung von 2,4-Dichlor-1-jodoso-benzol[7]):**

$$Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot JCl_2 \longrightarrow Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot JO$$

Man verreibt und verrührt das Jodidchlorid mit 10 %iger Natronlauge. Der Jodosokörper wird mit Ligroïn oder Äther gereinigt.

---

1) Willgerodt und Böllert, B. 43, 2642 (1910).
2) Kickton und Behnke, Zeitschr. Unters. Nahr.- und Genußm. 20, 193 (1910); Ch. Z. 34, Rep. 619 (1910). 3) Vgl. z. B. Morawski, J. pr. [2] 10, 79 (1874).
4) Lossen, A. 348, 283 (1906). 5) Vgl. oben S. 1401/2.
6) Siehe die bereits zitierten Arbeiten von Willgerodt und seinen Schülern. — Ferner: Farbw. Meister, Lucius & Brüning, D.R.P. 71346; Frdl. 3, 878. — Askenasy und Victor Meyer, B. 26, 1354 (1893).
7) Willgerodt und Böllert, B. 43, 2642 (1910).

Um zu dem entsprechenden Jodo-benzol zu gelangen, kann man das angeführte Jodidchlorid mit unterchlorigsaurem Natrium behandeln; die Ausbeute ist hierbei gegen 80 % der Theorie[1]).

**Zu S. 1128** *(Ersatz von Halogen durch die Alkoxylgruppe):*

Erhitzt man Halogen-anthrachinone mit methylalkoholischem Alkali oder mit Alkalimethylaten, mit oder ohne Zusatz von Kontaktmitteln, 10—20 Stunden am Rückflußkühler oder im geschlossenen Kessel, so bilden sich *Oxy-anthrachinon-methyläther*[2]).

---

[1]) Willgerodt und Böllert, l. c., S. 2643.

[2]) Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., D.R.P. 229316; Ch. Z. 35, Rep. 8 (1911).

*R. Kempf.*

## Nitrogruppe.

**Zu 2. Bd. 1166 b.**

Über Ersatz von Karboxyl durch $NO_2$ bei der Nitrierung von Hemipinsäure und Hemipinmethylestersäuren vgl. R. Wegscheider und A. Klemenc, M. 31, 709 (1910).

*J. Houben.*

## Aminogruppe.

**Zu 2. Bd. 1293.**

**3.** Jodometrische Bestimmung der Halogenylamide. Man löst eine abgewogene Menge der Halogenylverbindung in verdünnter Kalilauge, fügt Jodkalilösung hinzu und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Das ausgeschiedene Jod wird mit gestellter Natriumthiosulfatlösung titriert.

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp, R. 6, 378 (1887); 8, 179 (1889).

*J. Houben.*

## Nachweis der Abbildungen und Bezugsquellen.

Von den im vorliegenden Werke enthaltenen Abbildungen sind Originale:

Abb. 1, 2, 4. 7, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 29, 37, 38, 40, 41.

Entnommen sind aus:

E. Fischer, Anleitung und Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl.: Abb. 3.
Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen, 2. Aufl.: Abb. 8, 11.
Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für org.-chem. Laboratorien, 4. Aufl.: Abb. 9, 10.
Liebigs Annalen der Chemie: Abb. 5, 6.
Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 38: Abb. 25, 28.
Chemiker-Zeitung 1910: Abb. 27.
Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 46: Abb. 29.
Zeitschrift für angewandte Chemie 1896 und 1900: Abb. 31, 32, 33, 35, 36, 39.
Journal für praktische Chemie: Abb. 34.
Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl.: Abb. 43.

Von folgenden Firmen wurden Klischees zur Verfügung gestellt:

Paul Haack, Mech. Werkstätte, Wien IX/3, Gazellegasse 4: Abb. 12. 13.
Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW., Heidestr. 55/57: Abb. 30.
Fr. Fuess, Mech. Werkstätte, Berlin-Steglitz: Abb. 42.
Leipziger Glasindustrie (Robert Goetze), Leipzig: Abb. 44, 45.

# Alphabetisches Namen- und Sachregister.

## A.

## B.

## C.

(siehe auch **K.**, **Z.**)

## D.

## E.

## F.

## G.



## H.

## J.

## K.

(Siehe auch C.)

## L.



## M.

## N.

## P.

## Q.



## R.



## S.

## T.

## U.



## V.



## W.



## X

## Z.

(siehe C.)